

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ



ТОМ 50

№ 5

2024



НАУКА

— 1727 —

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, $K6$ для самосборки кристаллических структур семейства $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52
Шевченко В. Я., Илюшин Г. Д. 357
- Зависимость коэффициента пуассона от состава алмаз-карбид кремниевых композитов «идеал»
Шевченко В. Я., Перевислов С. Н., Чекуряев А. Г., Долгин А. С., Богданов С. П., Сычев М. М. 367
- Фотолюминофоры на основе пористых стекол, соактивированных Cu^{2+} и Y^{3+} : синтез и спектральные свойства
Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н., Антропова Т. В. 374
- Структурообразование и электрофизические свойства природных цеолитов, механоактивированных с гидрофосфатом калия для получения твердых электролитов
Дабизжа О. Н., Солобоева Т. П., Калинина М. В., Шилова О. А. 396
- Парообразование и термодинамические свойства расплавов системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$
Балабанова Е. А., Лопатин С. И., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Шугуров С. М., Полякова И. Г., Репин. Д. А. 416
- Исследование структуры Композитных материалов на основе $PbSb_2Te_4$, полученных методом чохраньского
Немов С. А., Андреева В. Д., Поволоцкий А. В., Алябьев А. Ю. 428
- Супрамолекулярные композиционные материалы на основе феррита кобальта (II) и биочара для очистки водных растворов от ионов хрома (VI)
Шабельская Н. П., Раджабов А. М., Манджиева С. С., Бауэр Т. В., Минкина Т. М., Арзуманова А. В. 438
- Пластичные полупроводниковые твердые растворы Ag_2S-Ag_2Se
Тверьянович Ю. С., Смирнов Е. В., Тверьянович А. С., Глузов О. В., Толочко О. В., Касаткин И. А., Томаев В. В., Абрамович А. А. 453
- Анализ влияния структуры $ZnS:Cu, Vg$ люминофоров на люминесцентные характеристики с применением теории перколяции
Зеленина Е. В., Сычев М. М., Снятков И. В., Чуркина А. В. 464
- Исследование четырехкомпонентной солевой системы $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$
Финогенов А. А., Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Мощенская Е. Ю. 474

УДК 548, 546

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K_3 , K_4 , K_6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 И $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52

© 2024 г. Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

²Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ)
НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр., 59
e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 9.08.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур семейства $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 ($a = 19.633 \text{ \AA}$, $b = 4.036 \text{ \AA}$, $c = 11.224 \text{ \AA}$, $V = 889.4 \text{ \AA}^3$), $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 ($a = 27.701 \text{ \AA}$, $b = 4.614 \text{ \AA}$, $c = 9.371 \text{ \AA}$, $V = 1198.02 \text{ \AA}^3$). Для кристаллической структуры $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 установлен 21 вариант выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов) и 3 (9 вариантов) и 3 (6 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K_6 = 0@6$ ($Ce_2Pt_2Si_2$) с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K_4 = 0@4$ ($CePt_2Si$), колец $K_3 = 0@3(Pt_2Si)$. Для кристаллической структуры $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 установлены 27 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов), 3 (11 вариантов) и 4 (10 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K_6 = 0@6$ ($Ce_2Pd_2Sn_2$) с симметрией $g = -1$, колец $K_3 = 0@3(CePdSn)$, колец $K_3 = 0@3(PdSn_2)$ и атомов-спейсеров Sn. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52, $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K_3 , K_4 , K_6

DOI: 10.31857/S0132665124050011, **EDN:** NSYWSC

ВВЕДЕНИЕ

В базах данных кристаллических структур неорганических соединений [1–3] наибольшее число структурных типов характеризуются пространственной группой $Pnma$. Рентгеноструктурные данные для выделенного семейства $A_nB_nC_n$ с 52 атомами в элементарной ячейке, занимающими частные c -позиции в плоскости m ,

Таблица 1. Рентгеноструктурные данные соединений с $Pnma$ - $oP52$ и c^{13} [1–3]

Соединение	Группа симметрии	Параметры ячейки, Å	V , Å ³
Ce ₂ Pt ₇ Si ₄	$P n m a$	19.633, 4.036, 11.224	889.4
Ce ₂ Pt ₇ Ge ₄	$P n m a$	19.866, 4.089, 11.439	929.2
Dy ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	26.079, 4.311, 8.729	981.4
Sm ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	25.974, 4.356, 8.748	989.8
Pr ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	26.131, 4.399, 8.820	1013.9
Pr ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.623, 4.596, 9.350	1187.0
Ce ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.702, 4.615, 9.371	1198.0
La ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.787, 4.638, 9.399	1211.4
Ce ₃ Pt ₄ Al ₆	$P n m a$	13.659, 4.333, 17.474	1034.2
La ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.855, 4.624, 15.626	1217.8
Sm ₃ Ni ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.263, 4.430, 14.955	1077.5
Pr ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	7.286, 4.491, 35.114	1149.0
Pr ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.738, 4.573, 15.541	1189.6
Ce ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.782, 4.589, 15.561	1198.4
Eu ₃ Mg ₅ Si ₅	$P n m a$	14.243, 4.505, 18.214	1168.7
Sr ₁₂ Mg _{17.8} Li _{2.2} Si ₂₀	$P n m a$	14.352, 4.464, 18.431	1180.8
Eu ₃ Mg ₅ Ge ₅	$P n m a$	14.458, 4.529, 18.450	1208.1
Sr ₁₂ Mg _{17.9} Li _{2.1} Ge ₂₀	$P n m a$	14.607, 4.518, 18.634	1229.7
Ba ₃ Ga ₄ Sb ₅	$P n m a$	13.248, 4.509, 24.374	1455.8

приведены в табл. 1. В выделенном семействе кристаллические структуры $Ce_3Pt_4Al_6$ - $oP52$ [4] и $Ba_3Ga_4Sb_5$ - $oP52$ [5] не имеют кристаллохимических аналогов. Интерметаллиды $Eu_3Mg_5Si_5$ и $Eu_3Mg_5Ge_5$ [6], $Sr_{12}Mg_{17.8}Li_{2.2}Si_{20}$ [7] и $Sr_{12}Mg_{17.9}Li_{2.1}Ge_{20}$ [8] образуют кристаллохимическое семейство. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этих соединений не известен.

Тройные соединения $Ce_2Pt_7Ge_4$ - $oP52$ [9] и $Ce_2Pt_7Si_4$ - $oP52$ [10] образуют кристаллохимическое семейство. Последовательность Вайкоффа имеет вид c^{13} , соответственно, по 26 атомов в элементарной ячейке находятся в плоскостях m . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для $Ce_2Pt_7Si_4$ - $oP52$ и $Ce_2Pt_7Ge_4$ - $oP52$, не известен.

Наиболее многочисленное кристаллохимическое семейство тройных интерметаллидов $A_6B_8C_{12}$ - $oP52$ (табл. 1) включает в себя шесть германидов $Ln_3Pt_4Ge_6$ ($Ln = Pr$ - Dy) [11] и четырех станидов $Ln_3Pd_4Sn_6$ - $oP52$ ($Ln = La, Ce, Pr, Sm$) [12, 13]. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки, для этой группы соединений не известен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур семейства $Ce_4Pt_{14}Si_8$ - $oP52$ и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ - $oP52$. Установлены кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, и $K6$, участвующие в образовании супракластеров и самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $Ce_4Pt_{14}Si_8$ - $oP52$ и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ - $oP52$ из супракластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Таблица 2. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности N1 N2 N3 N4 N5
Si1	3Ce + 7Pt	10 47 107 199 307
Si2	4Ce + 5Pt	9 47 102 201 313
Si3	2Ce + 7Pt	9 43 98 184 310
Si4	2Ce + 7Pt	9 39 97 187 302
Ce1	5Si + 11Pt	16 49 124 208 336
Ce2	6Si + 10Pt	16 45 111 198 335
Pt1	3Si + 3Ce + 6Pt	12 49 112 205 326
Pt2	4Si + 2Ce + 5Pt	11 41 93 178 286
Pt3	3Si + 3Ce + 6Pt	12 49 112 205 330
Pt4	4Si + 2Ce + 7Pt	13 44 104 198 314
Pt5	4Si + 4Ce + 4Pt	12 49 108 206 325
Pt6	4Si + 3Ce + 5Pt	12 45 110 201 311
Pt7	4Si + 4Ce + 3Pt	11 49 104 206 319

Таблица 3. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности N1 N2 N3 N4 N5
Pd1	5Sn + 4Ce	9 48 110 193 309
Pd2	5Sn + 5Ce	10 53 103 193 309
Pd3	5Sn + 5Ce	10 52 104 196 328
Pd4	5Sn + 5Ce	10 51 103 194 317
Sn1	3Pd + 5Sn + 4Ce	12 49 115 201 314
Sn2	4Pd + 4Sn + 4Ce	12 49 109 200 315
Sn3	3Pd + 5Sn + 4Ce	12 49 117 191 327
Sn4	3Pd + 6Ce	9 53 100 204 306
Sn5	3Pd + 4Sn + 5Ce	12 56 111 201 340
Sn6	4Pd + 4Sn + 4Ce	12 49 109 190 321
Ce1	6Pd + 9Sn + 1Ce	16 46 113 200 303
Ce2	6Pd + 9Sn + 2Ce	17 47 114 201 315
Ce3	7Pd + 9Sn + 1Ce	17 46 116 212 310

Работа продолжает исследования [14–17] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением компьютерных методов [3].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование

Таблица 4. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, и 4 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

Две структурные единицы	
2:	Ce1(1)(1@16) Ce2(1)(1@17)
2:	Ce2(1)(1@17) Pt1(1)(1@12)
2:	Pt3(1)(1@12) Pt6(1)(1@12)
2:	Si1(1)(1@9) Ce2(1)(1@17)
2:	Si3(1)(1@9) Pt6(1)(1@12)
2:	Si4(1)(1@9) Pt7(1)(1@11)
Три структурные единицы	
3:	Si1(0)(1) Si2(1)(1@9) Pt4(1)(1@12)
3:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Pt4(1)(1@12)
3:	Si2(0)(1) Si4(1)(1@9) Pt3(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Pt1(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si4(0)(1) Pt3(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Pt3(1)(1@12)
3:	Si3(0)(1) Si4(1)(1@9) Ce1(1)(1@16)
3:	Si3(1)(1@9) Si4(0)(1) Ce1(1)(1@16)
3:	Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Ce1(1)(1@16)
Четыре структурные единицы	
4:	Si1(0)(1) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si3(0)(1) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(0)(1) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(0)(1)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)

кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. В табл. 2 и 3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из кластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

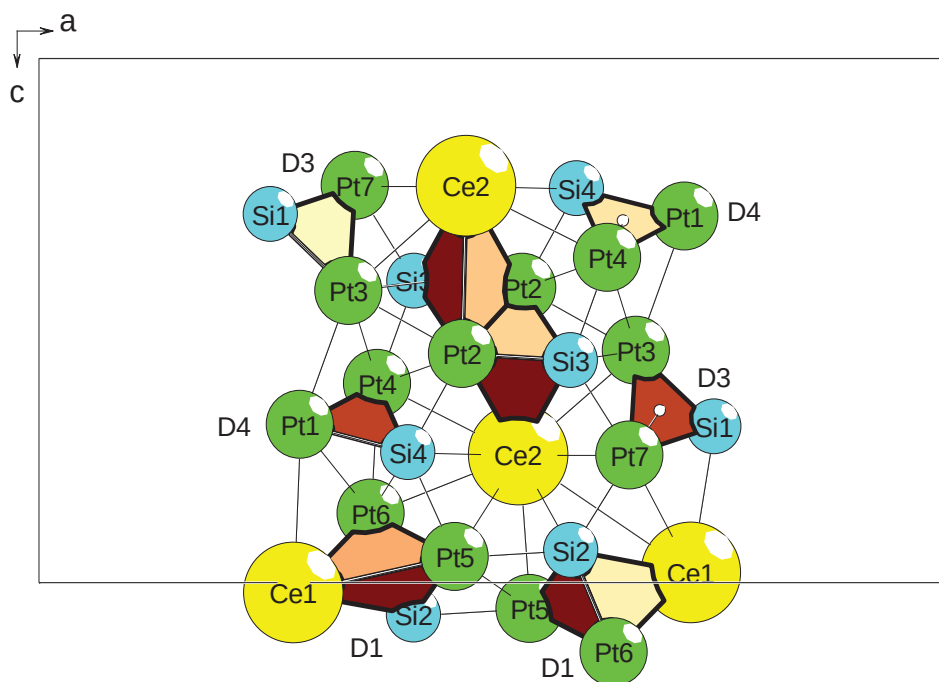
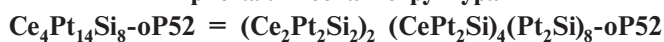


Рис. 1. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8$ -oP52. Гептамер в виде димера $K4+K4$, связанного с пентамером $2K3+1K6+2K3$.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллическая структура



Значения координационных чисел атомов Si = 9 (три атома) и 10 (1 атом), Ce = 16 (2 атома), Pt = 11 (2 атома), 12 (4 атома), 13 (1 атом).

Установлен 21 вариант выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов) и 3 (9 вариантов) и 3 (6 вариантов) (табл. 4).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K6 = 0@6 (\text{Ce}_2\text{Pt}_2\text{Si}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4 (\text{CePt}_2\text{Si})$, колец $K3 = 0@3 (\text{Pt}_2\text{Si})$.

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием гептамеров в виде димеров $K4+K4$, связанных с пентамерами $2K3+1K6+2K3$ (рис. 1).

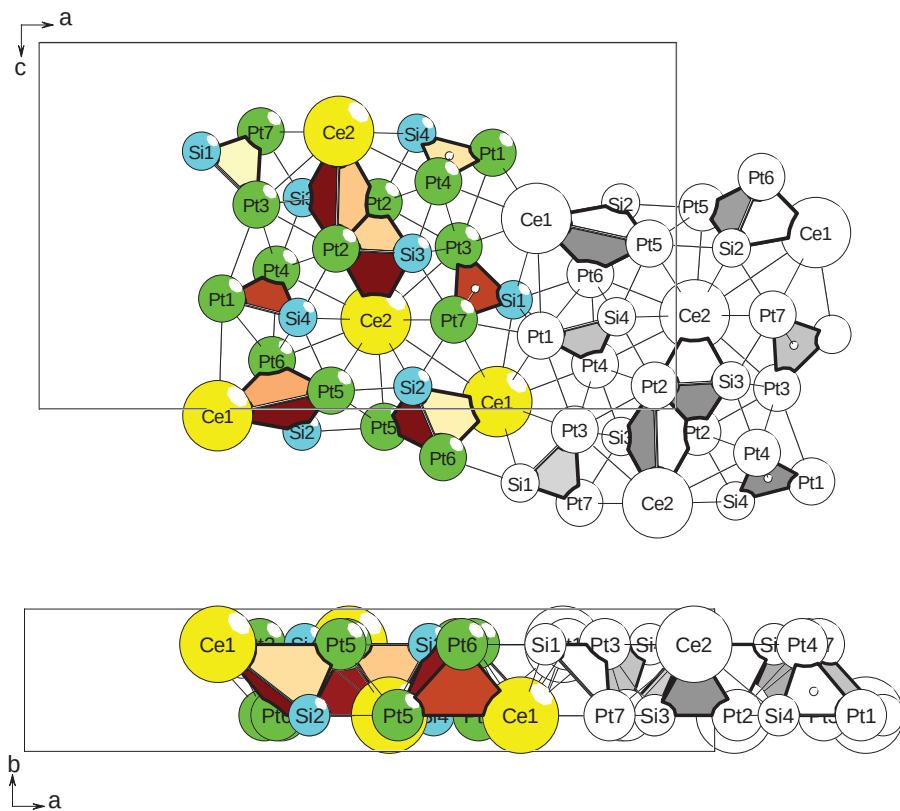


Рис. 2. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8$ -oP52. Слой из двух связанных гептамеров (2 проекции).

Центр димера $K4+K4$ находится в позиции $4b$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) с симметрией $g = -1$. Центр пентамера $2K3+1K6 + 2K3$ находится в позиции $4a$ ($0, \frac{1}{2}, 0$) с симметрией $g = -1$.

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании гептамеров в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 2). Расстояние между центрами гептамеров в первичной цепи соответствует значению вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 3). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей S_3^1 в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 18.725 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.036 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура



Значения координационных атомов Pd – 9 и 10 (3 атома), атомов Sn – 9 (1 атом) и 12 (5 атомов), Ce – 16 и 17 (2 атома) (табл. 3).

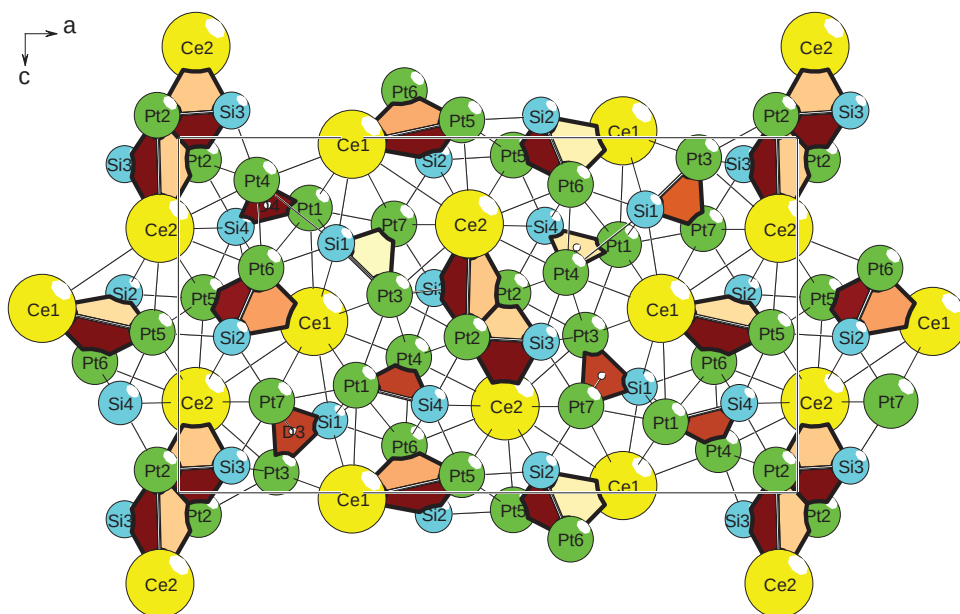


Рис. 3. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. Октамер в виде димера $K6+K6$, связанного с тетрамером $2K3+2K3$.

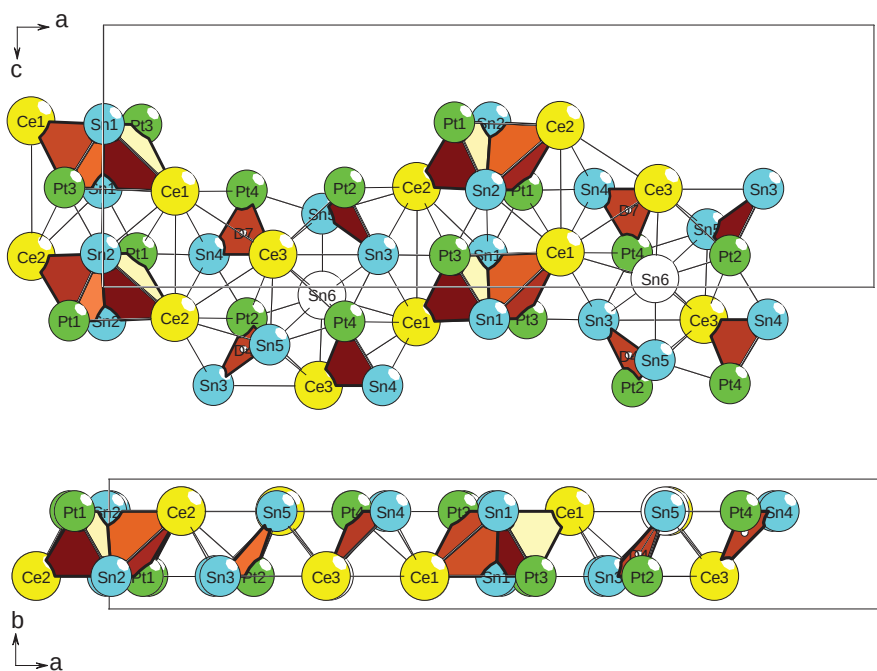


Рис. 4. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. Слой из двух связанных октамеров (2 проекции).

Таблица 5. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, и 4 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке).

Две структурные единицы	
2:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Ce2}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd2}(1)(1@10) \text{Ce1}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd2}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12)$
2:	$\text{Pd4}(1)(1@9) \text{Ce3}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn5}(1)(1@12)$
2:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Ce1}(1)(1@15)$
Три структурные единицы	
3:	$\text{Ce1}(0)(1) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(0)(1) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(0)(1)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Sn3}(1)(1@12)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Sn3}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(0)(1)$
3:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(0)(1) \text{Sn5}(1)(1@12)$
3:	$\text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9) \text{Sn5}(1)(1@12)$
Четыре структурные единицы	
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(0)(1)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(0)(1) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$

Установлены 27 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов), 3 (11 вариантов) и 4 (10 вариантов) (табл. 5).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки двух типов кластеров-прекурсоров: двоемных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, двоемных тетраэдров $K6(4b) = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$, колец $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$.

Первичная цепь $S_3^I(A)$. Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров соответствует половине значения вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}/2$.

Первичная цепь S_3^1 (B). Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$ и $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$ в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). При этом происходит локализация атомов-спейсеров Sn между кластерами K3. Расстояние между центрами кластеров соответствует половине значения вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}/2$.

Самосборка октамера S_3^2 . Образование октамера происходит при связывании димеров $2\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ с тетрамерами $2\text{PdSn}_2 + 2\text{CePdSn}$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 4). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей S_3^1 (A) в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 18.7250 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Образование каркаса происходит при связывании двух микрослоев S_3^2 в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.614 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ TorosPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров участвующих в образовании кристаллических структур $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$.

Для кристаллической структуры $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CePt}_2\text{Si})$, сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pt}_2\text{Si}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{Pt}_2\text{Si})$.

Для кристаллической структуры $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$, и колец $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт», кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ №21-73-30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

3. *Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. N 7. P. 3576–3585. <https://topospro.com/>.
4. *Tursina A. I., Griбанov A. V., Bukhanko N. G., Rogl P., Seropegin Y. D.* Crystal structure of the novel compound $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{Al}_6$. // *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. V. 1. P. 62–66.
5. *Park S.-M., Kim S.-J., Kanatzidis M. G.* Ga-Ga bonding and tunnel framework in the new Zintl phase $\text{Ba}_3\text{Ga}_4\text{Sb}_5$. // *Journal of Solid State Chemistry* 2003. V. 175. P. 310–315.
6. *Schellenberg I., Eul M., Schwickert C., Kubata C. M., Reyes E. C., Nesper R., Rodewald U. C., Poettgen R.* The Zintl phases $\text{Eu}_3\text{Mg}_5\text{Si}_5$ and $\text{Eu}_3\text{Mg}_5\text{Ge}_5$. // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2012. V. 638. P. 1976–1985.
7. *Nesper R., Wengert S.* $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$, die erste Zintl-Phase mit einer Si_3 -Kette. // *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1999. V. 130. P. 197–202.
8. *Zuercher F., Nesper R.* Crystal structure of dodecastrontium octadecamagnesium dilitiumeicosagermanide, $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1}\text{Ge}_{20}$. // *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures* 1999. V. 214. P. 411–412.
9. *Griбанov A. V., Sologub O. L., Salamakha P. S., Bodak O. I., Seropegin Yu. D., Pavlyuk V. V., Pecharskii V. K.* Crystal structure of the compound $\text{Ce}_2\text{Pt}_7\text{Ge}_4$. // *Journal of Alloys Compd.* 1992. V. 189. P. 11–13.
10. *Griбанov A., Grytsiv A., Royanian E., Rogl P., Bauer E., Giester G., Seropegin Y.* On the system cerium-platinum-silicon. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. P. 2964–2975.
11. *Imre A., Hellmann A., Mewis A.* Neue Germanide mit geordneter $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ - Struktur - Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ (Ln: Pr-Dy). // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2006. V. 632. P. 1145–1149.
12. *Dirk Niepmann, Rainer Poettgen, Bernd Kuennen, Gunter Kotzyba, Bernd D. Mosel.* The Stannides $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$, $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$, and $\text{Pr}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$: A New Structure Type with a Complex Three-Dimensional $[\text{Pd}_4\text{Sn}_6]$ Polyanion. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12, P. 533–539.
13. *Rhodehouse Melissa L., Smetana Volodymyr, Celania Chris, Mudring Anja-Verena, Meyer Gerd H.* Ternary polar intermetallics within the Pt/Sn/R systems (R = La, Ce, Sm). Stannides or platinides?. // *Inorganic Chemistry*. 2020. V. 59. P. 7352–7359.
14. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: Clusters-Precursors *K3*, *K4*, *K6* for the Self-Assembly of $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6$ -aP72, $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6$ -oP56, and $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8$ -oP24 Crystal Structures. // *Glass Physics and Chemistry*. 2024. V. 50 P. 87–100.
15. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: Cluster-Precursors *K13*, *K11*, *K4*, and *K3* for the Self-Assembly of Crystal Structures $\text{Ce}_{56}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{44}$ -mS124 and $\text{Ba}_{10}\text{La}_2\text{Si}_{12}$ -oP48. // *Glass Physics and Chemistry*. 2024. V. 50. P. 1–9.
16. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Clusters-Precursors *K6* and *K3* for the Crystal Structures of the $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -oP52, $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2$ -oP24, and $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ -oP12 Family. // *Glass Phys Chem*. 2023. V. 49 (Suppl 1). P. S17–S27.
17. *Shevchenko V. Ya., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A.* From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics. // *Structural Chemistry*. 2019. V. 30. P. 2015–2027.

УДК 666.3-13, 546.28

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА ОТ СОСТАВА АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ «ИДЕАЛ»

© 2024 г. Шевченко В. Я.^{1,2}, Перевислов С. Н.^{1,2}, Чекуряев А. Г.¹,
Долгин А. С.^{2,*}, Богданов С. П.^{2,3}, Сычев М. М.^{1,2}

¹НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей”,
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

*e-mail: dolgin.andrey@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.06.24 г.

После доработки 26.08.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Впервые в широком диапазоне размеров зерна технического алмаза от нанометров до сотен микрометров исследована зависимость коэффициента Пуассона алмаз-карбид кремниевого композита «ИДЕАЛ». Обсуждается механизм деформации тела состоящего из частиц с различными коэффициентами объемного термического расширения.

Ключевые слова: алмаз-карбид кремниевый композит, «ИДЕАЛ», дисперсный состав, коэффициент Пуассона, скорость звука

DOI: 10.31857/S0132665124050028, **EDN:** NSTNOR

Введение. Керамика «ИДЕАЛ» (композит алмаз-карбид кремния [1]) обладает рядом уникальных механических свойств для эффективного применения в конструкциях защищающих от удара: плотность 3.4 г/см³, модуль упругости более 800 ГПа, скорость звука 15500 м/с, предел прочности на изгиб 420 МПа, трещиностойкость 4.7 МПа·м^{1/2}, твердость по Виккерсу 65 ГПа.

При взаимодействии преграды с ударником большая часть энергии ударника тратится на образование различных видов трещин в хрупком материале — наиболее хрупкие материалы будут более эффективно рассеивать энергию удара. Таким образом, эффективные преграды должны обладать не только высокими значениями модулей Юнга и сдвига, но и малой величиной коэффициента Пуассона, определяющего способность к хрупкому разрушению. В этом смысле наиболее эффективной преградой является керамика [2, 3].

Коэффициент Пуассона — отношение между продольными и поперечными деформациями образца и зависит от природы материала. Как правило, его значение находится в пределах от 0 до 0.5. Минимальное значение коэффициента свойственно хрупким материалам, максимальное — упруговязким.

Коэффициент Пуассона связывает модуль Юнга с модулем сдвига, характеризующим сопротивление сдвиговой деформации:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad (1)$$

где G — модуль сдвига Па; E — модуль Юнга, Па; μ — коэффициент Пуассона. В связи с этим, актуальной задачей является изучение факторов, влияющих на величину коэффициента Пуассона, для новой алмаз-карбид кремниевой керамики «ИДЕАЛ».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Изготовлен ряд алмаз-карбид кремниевых образцов с соотношением алмаз : карбид кремния 60 : 40. В качестве дисперсной фазы использовали алмазный порошок только одного определенного дисперсного состава: АСМ 3/2 мкм, АСМ 7/5 мкм, АСМ 14/10 мкм, АСМ 28/20 мкм, АС160 250/200 мкм. Также был изготовлен один образец на основе смеси состава 54 : 36 : 10 соответственно алмазов АС160 250/200 мкм, АСМ 28/20 мкм и детонационных наноалмазов (ДНА) производства ООО «Реал-Дзержинск», полученных методом подрыва смеси тринитротолуола с гексогеном. Частицы порошка ДНА представляли собой нано-зерна (от 5 нм), агломерированные в частицы размером 0–2 мкм с преобладанием частиц размером 0.2–0.8 мкм. Образцы получали по методике, изложенной ранее в работе [4], которая заключается в следующих операциях: 1) сухое смешивание исходных порошков в шаровой мельнице в течение 2 ч; 2) пластифицирование шихты спиртовым раствором поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля; 3) гомогенизация шихты методом гранулирования; 4) формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа, с последующей выдержкой в течение 10 с при максимальном давлении; 5) сушку заготовок осуществляли в течение 8 ч при максимальной температуре 120 °С; 6) заготовки образцов обсыпали необходимым количеством кремния, затем помещали в вакуумную печь для высокотемпературной обработки при температуре 1400 °С; 7) после термообработки проводили пескоструйную обработку образцов от технологических загрязнений.

Как показано в работах академика В.Я. Шевченко, наиболее эффективным методом получения композиционных материалов алмаз-карбид кремния, обеспечивающим наилучшие свойства, является использование реакционно-диффузионных процессов Тьюринга [5]. В этих работах впервые для неорганических материалов было установлено, что происходит формирование так называемых «заборов Тьюринга» с образованием трижды периодических структур. На поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии атомов Si в пористую заготовку. При пропитке расплавом жидкого кремния и растворении частиц пироуглерода и частично алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя «забор» Тьюринга, на поверхности алмазных частиц, т.е. плотные слои SiC до заполнения всего порового пространства между алмазами и получения монолитного композиционного материала алмаз — карбид кремния. В следствие того что алмаз и карбид кремния образуют когенетическую пару, фаза карбида кремния растет непосредственно на гранях алмаза, и решетки SiC и алмаза когерентны, что обеспечивает исключительные механические свойства композита.

В процессе взаимодействия алмазного каркаса с жидким кремнием одновременно протекает ряд химических превращений. Переход алмаза в графит

начинается уже при температуре 800 °С, образуется тонкий графитовый слой в результате поверхностной химической реакции с участием молекул монооксида углерода и диоксида углерода. Толщина графитового слоя увеличивается с увеличением температуры и давления остаточных газов. Графитизация характерна для алмазов, в которых присутствуют микроскопические дефекты, включения, особенно если они металлические или графитовые.

Скорость взаимодействия с кремнием у алмазной формы углерода ниже, чем у графита или аморфного углерода [6]. Для увеличения реакционной способности, в исходную шихту вводили порошок ДНА, обладающий большой дисперсностью и высокой реакционной способностью.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Продольную скорость звука $\vartheta_{\text{пр}}$, модуль упругости E и коэффициент Пуассона μ определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Для определения коэффициента Пуассона использовали образцы в форме дисков с отношением высоты образца к диаметру 0.3. Коэффициент Пуассона определялся исходя из узловых положений пиков на резонансной кривой, соответствующих частотам изгибных и продольных колебаний. Поперечную скорость звука $\vartheta_{\text{попер}}$ рассчитывали исходя из уравнения (2).

$$\frac{\vartheta_{\text{попер}}}{\vartheta_{\text{пр}}} = \sqrt{\frac{1 - 2 \cdot \mu}{2 - 2 \cdot \mu}} \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены свойства изготовленных образцов.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента Пуассона от среднего размера зерен алмаза в композиции. Отдельно выделена (квадратная точка) керамика, полученная из смеси с добавлением детонационных наноалмазов. Из рисунка следует, что при уменьшении размера зерна технического алмаза коэффициент Пуассона алмаз-карбид кремниевого композиционного материала снижается. Все точки ложатся на общую зависимость. Необходимо отметить, что в работе [7] для алмаз-карбид кремниевого композита полученного из полидисперсного алмазного порошка было получено еще более низкое значение коэффициента Пуассона – 0.0080.

В работах [8, 9] приводятся данные, что для монокристаллического алмаза коэффициент Пуассона в зависимости от направления измерения меняется от 0.0079 до 0.1150 со средним значением 0.0691. Таким образом, значения коэффициента Пуассона композиции алмаз-SiC существенно ниже, чем для карбида кремния ($\mu_{\text{SiC}} = 0.17$ [10]) и приближаются к коэффициенту Пуассона чистого алмаза ($\mu_{\text{алмаз}} = 0.07$ [8]) по мере уменьшения размера его частиц. В работе [11] для композита наноалмаз (кристаллиты 3–5 нм) – карбид кремния коэффициент Пуассона составил $\mu = 0.041$, т.е. даже меньше среднего значения для монокристаллического алмаза. Эти данные также добавлены на рис. 1б) и ложатся на общую зависимость. Таким образом, впервые удалось установить зависимость коэффициента Пуассона от дисперсности используемого алмаза в композите «ИДЕАЛ».

Таблица 1. Свойства алмаз-карбид кремниевых образцов

Состав	ρ_K , г/см ³	$P_{\text{откр}}$, %	$V_{\text{зв пр}}$, м/с	$V_{\text{зв поп}}$, м/с	E , ГПа	μ
3/2	3.00	3.87	9655	6373	255	0.086
7/5	3.03	5.63	12173	7949	245	0.105
14/10	3.22	0.32	12635	9216	507	0.106
28/20	3.25	0.34	12912	8446	532	0.126
250/200	2.85	9.74	11100	7223	307	0.141
250/200 : 28/20 : ДНА (54 : 36 : 10)	3,18	0,53	14700	8931	722	0.0983

За счет разницы в коэффициентах термического расширения (у алмаза $\beta_{\text{Алмаз}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, у карбида кремния $\beta_{\text{SiC}} \approx 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), остывание композитов от температуры синтеза (около 1500 °С) до комнатной температуры сопровождается сжатием алмаза в карбид-кремниевой матрице. Проведем оценку возникающих в алмазе напряжений. Рассмотрим зерно алмаза в матрице карбида кремния и введем следующие обозначения:

$V_{0 \text{ SiC}}$ – начальный объем полости в SiC;

$V_{1 \text{ SiC}}$ – объем полости SiC после охлаждения;

$V_{0 \text{ алмаз}}$ – начальный объем, занимаемый зерном алмаза;

$V_{1 \text{ алмаз}}$ – объем зерна алмаза после охлаждения;

$V_{0 \text{ SiC}} = V_{0 \text{ алмаз}}$

При охлаждении от температуры синтеза до комнатной, размер полости в матрице SiC, занимаемой алмазом, уменьшится:

$$V_{1 \text{ SiC}} = (1 + \beta_{\text{SiC}} \cdot \Delta t) \cdot V_{0 \text{ SiC}} \quad (3)$$

Размер алмазного зерна также уменьшится:

$$V_{1 \text{ алмаз}} = (1 + \beta_{\text{алмаз}} \cdot \Delta t) \cdot V_{0 \text{ алмаз}} \quad (4)$$

Из закона Гука следует:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{p}{K} \quad (5)$$

$$p = -K \cdot \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{-1} \quad (6)$$

где K – модуль объемного сжатия.

Из уравнений (3) и (4) следует, что при уменьшении температуры на $\Delta t = 1500 \text{ K}$, полость в SiC уменьшится в 1.018 раза, а зерно алмаза уменьшится в 1.0045 раза. Величину сжимающих напряжений в алмазе можно вычислить по формуле (6) с учетом значений модуля объемного сжатия алмаза $K_{\text{алмаз}} = 442 \text{ ГПа}$ и карбида кремния $K_{\text{SiC}} = 150 \text{ ГПа}$. Соотношение деформаций алмаза и карбида

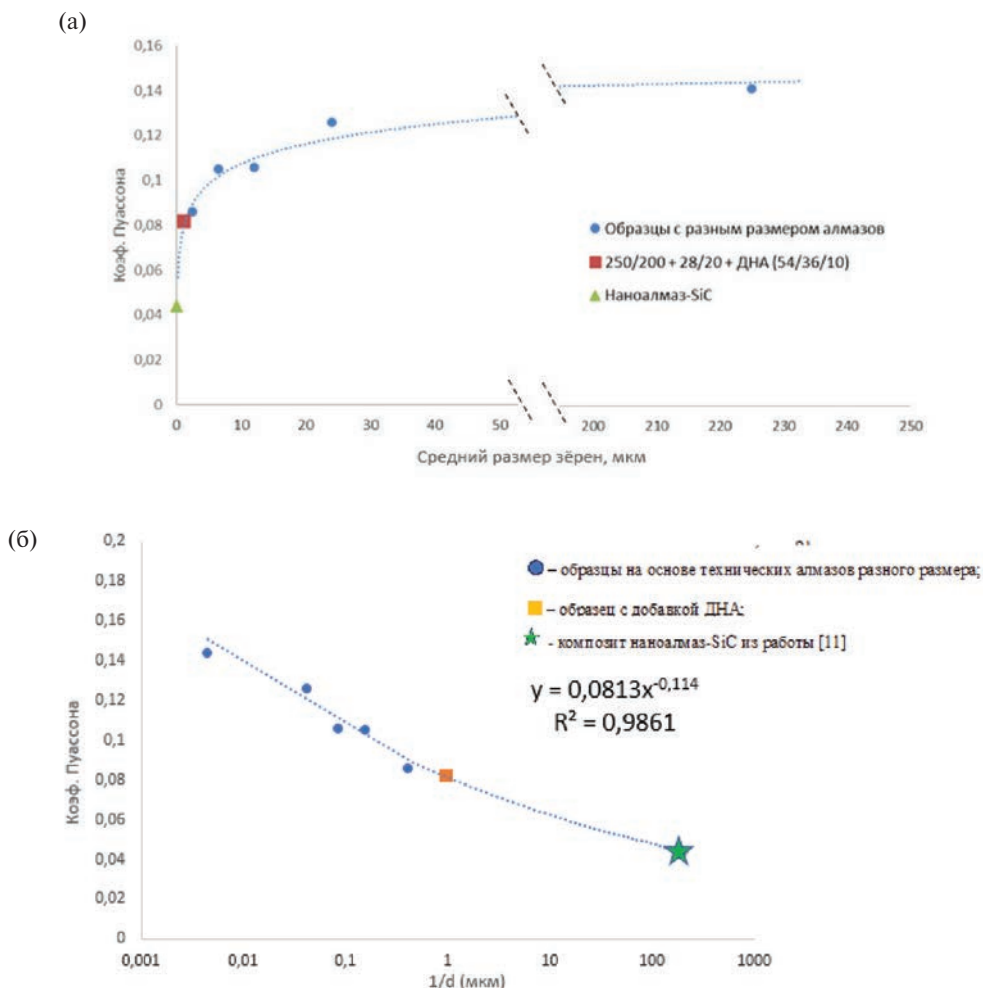


Рис. 1. Зависимость коэффициента Пуассона от размера зерен алмаза алмаз-карбид кремниевого композиционного материала.

кремния определяется соотношением объемных модулей, а напряжение сжатия составляет 2.5 ГПа. Эта оценка совпадает с результатами экспериментального определения максимальных величин напряжений в алмазных зернах, выполненного в работе [13]. Можно полагать, что наблюдаемое снижение коэффициента Пуассона композита связано с развитием в алмазе и окружающем его карбиде кремния внутренних напряжений, способствующих хрупкому разрушению и развитию волн разрушения. В частности, известно, что коэффициент Пуассона кристаллов SiC также снижается при увеличении механических напряжений [14]. На границе раздела фаз при когерентной связи возникают напряжения вследствие отличия в строении сопряженных решеток. Поэтому, увеличение поверхности раздела алмаз — карбид кремния при снижении размера зерна приводит к увеличению возникающих в системе напряжений.

Необходимо отметить, что в работе [15] расчетным методом Монте-Карло установлено уменьшение коэффициента Пуассона алмаза при уменьшении размера его зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что с уменьшением размера зерна алмаза, использованного для синтеза алмаз-карбид кремниевый композиционный материал «ИДЕАЛ», уменьшается величина коэффициента Пуассона. Использование в композиции детонационных наноалмазов (ДНА) снижает коэффициент Пуассона до значения $\mu = 0.082$, близкого к таковому для монокристаллического алмаза. Наблюдаемый эффект связан с тем, что за счет разницы в значениях коэффициентов термического расширения алмаза и карбида кремния, остывание композитов от температуры синтеза сопровождается сжатием алмаза в карбид-кремниевой матрице, напряжение сжатия составляет 2.5 ГПа.

В целом, исследованные материалы обладают одним из самых низких значений коэффициента Пуассона среди известных керамик, что определяет их практически хрупкое разрушение и, соответственно, исключительно высокие характеристики при применении для систем с диссипацией энергии разрушения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00054.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Перевислов С.Н. Реакционно-диффузионный механизм синтеза в системе алмаз–карбид кремния // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 994–1001.
2. Шевченко В. Я., Орыщенко А.С. О критериях выбора материалов преград механическому динамическому нагружению // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. №.4. С. 365–375.
3. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Перевислов С.Н. Об одном фундаментальном свойстве контакта (удара) жестких упругих тел // Физика и химия стекла. 2024 в печати.
4. Шевченко В.Я., Ковальчук М.В., Орыщенко А.С. Синтез нового класса материалов с регулярной (периодической) взаимосвязанной микроструктурой // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 3–11.
5. Shevchenko V.Ya., Makogon A.I., Sychoy M.M., Nosonovsky M., Skorb E.V. Reaction–Diffusion Pathways for a Programmable Nanoscale Texture of the Diamond–SiC Composite // Langmuir. 2022. V. 38 (49). P. 15220–15225.
6. Шевченко В.Я., Перевислов С.Н., Уголков В.Л. Физико-химические процессы взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 257–272.
7. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Беляков А.Н., Перевислов С.Н. Определение механических характеристик керамики “ИДЕАЛ” (композита алмаз–карбид кремния) // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 6. С. 573–579.

8. *Tanei H., Tanigaki K., Kusakabe K., Ogi H., Nakamura N., Hirao M.* Stacking-fault structure explains unusual elasticity of nanocrystalline diamonds // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 041914.
9. *Hess P.* The mechanical properties of various chemical vapor deposition diamond structures compared to the ideal single crystal // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 051101.
10. *Sakaguchi S., Murayama N., Kodama Ya., Wakai F.* The Poisson's ratio of engineering ceramics at elevated temperature // *Journal of materials science letters.* 1991. V.10. P. 282–284.
11. *Ekimov E.A., Gierlotka S., Gromnitskaya E.L., Kozubowski J.A., Palosz B., Lojkowski W., Naletov A.M.* Mechanical Properties and Microstructure of Diamond–SiC Nanocomposites // *Inorganic Materials.* 2002. V. 38. P. 1117–1122.
12. *Mohr M., Caron A., Herbeck-Engel P., Fecht H.-J.* Young's modulus, fracture strength, and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films // *Journal of Applied Physics.* 2014. V. 116.
13. *Wieligor M., Zerda T.W.* Surface stress distribution in diamond crystals in diamond – silicon carbide composites // *Diamond & Related Materials.* 2008. V. 17. P. 84–89.
14. *Okuzono Y., Hirata Y., Matsunaga N., Sameshima S.* Young's Modulus and Poisson's Ratio of Liquid Phase-Sintered Silicon Carbide // *Key Engineering Materials.* 2011. V. 484. P. 98–101.
15. *Remediakis I.N., Kopidakis G., Kelires P.C.* Softening of ultrananocrystalline diamond at low grain sizes // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5340–5344.

УДК 666.189.24: 543.421/.424: 543.422.3: 535.37

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ Cu^{2+} И Y^{3+} : СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Гирсова М. А.*, Головина Г. Ф., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н.,
Антропова Т. В.

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: girsovama@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.07.24 г.

После доработки 27.08.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами Cu^{2+} и Y^{3+} . Изучено влияние состава композитов (концентрация и соотношение введенной меди и иттрия) и температуры их тепловой обработки (в диапазоне 50–870 °С) на их спектральные свойства. При исследовании образцов методами оптической и ИК спектроскопии обнаружены полосы поглощения, связанные с Cu^{2+} ионами и обусловленные колебаниями $\text{Y}-\text{O}$ связей в Y_2O_3 . Установлено, что в зависимости от условий синтеза полученные материалы обладают УФ, сине-зеленой и ИК люминесценцией, обусловленной присутствием различных активных центров (дефекты и кислородные вакансии

в CuO , Cu^{2+} ионы, радикалы $\cdots\text{O}\cdots$ – $\text{Y}=\text{O}$ и F центры в Y_2O_3 , $=\text{Si}^0$ центры, E'

центры ($\text{O}_3\equiv\text{Si}$), нейтральные вакансии кислорода ($\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{Si}=\text{O}_3$), немости-ковые кислородные дефектные центры в кремнеземной матрице стекла).

Ключевые слова: композиционные материалы, пористое стекло, медь, иттрий, фотолюминофоры, оптическая UV-VIS-NIR спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665124050038, **EDN:** NSSHUZ

ВВЕДЕНИЕ.

В настоящее время повышен интерес к получению новых композиционных материалов, пленок, цеолитов, керамик и стекол, содержащих в своем составе одновременно оксиды меди и иттрия [1–9], а также к синтезу оксидов $\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ (без примесей), в том числе CuYO_2 [10–16]. Это обусловлено актуальностью использования таких материалов и оксидов в фотокатализе, в диодах с полупроводниковым р-п переходом (р- $\text{YCuO}/\text{n-Si}$), в солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах, оптоэлектронных устройствах, а также в качестве антибактериальных покрытий и катализаторов, в производстве водорода [2, 4–6, 10, 12, 14, 17].

Известно, что в композиционных материалах, пленках, нанопорошках и нанол листах (nanosheets) возможны два варианта соактивирования оксидов: Y_2O_3 : CuO

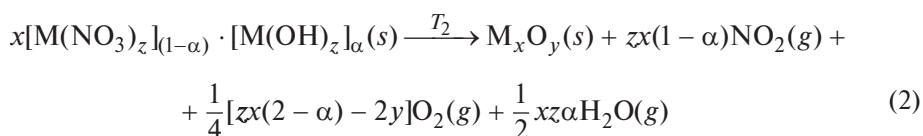
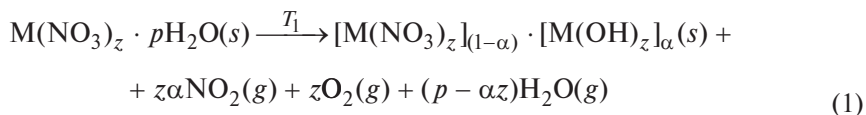
и $\text{CuO} : \text{Y}_2\text{O}_3$, где основным оксидом может быть как редкоземельный оксид, так и полупроводниковый оксид р-типа соответственно [2, 4, 6, 11, 16]. Соотношение и концентрация вводимых оксидов (Y_2O_3 , CuO , Cu_2O) при синтезе чистых нанопорошков и нанолитов, а также при получении многокомпонентных материалов влияют на структуру, спектральные, фотокаталитические, механические и электрические свойства получаемых материалов [1, 2, 4, 6, 8, 11, 16, 18]. Кроме того, на структуру и свойства смешанных оксидов $\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ и материалов, которые их содержат, существенное влияние оказывает режим тепловой обработки [1, 5, 9, 15, 16, 18].

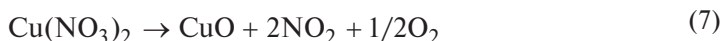
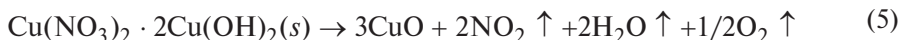
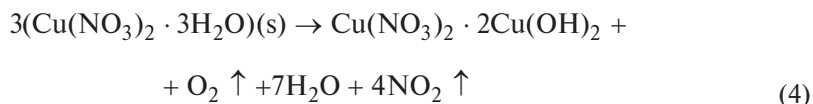
В настоящей работе методами UV-VIS-NIR оптической и люминесцентной спектроскопии проведено исследование композиционных материалов, синтезированных на основе матриц из высококремнеземного пористого стекла, которые были активированы ионами Cu^{2+} и Y^{3+} , в зависимости от условий их получения (влияние состава материала и режима его тепловой обработки).

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземного пористого стекла (ПС) 8В-НТ-120, активированные ионами Cu^{2+} и Y^{3+} . Образцы ПС в форме плоскопараллельных полированных пластин размером $(15 \times 15 \times 1.5)$ мм³, обладающие средним диаметром пор 3–5 нм, пористостью ~ 30% и составом по анализу, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 B_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 , были изготовлены по методике [19]. Образцы КМ были получены путем пропитки образцов ПС при комнатной температуре в смешанных водно-солевых растворах 0.5–1.00 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0.3–0.6 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой при 50 °С. Масовое соотношение солей в пропитывающих растворах варьировалось следующим образом: 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, в соответствии с чем принято обозначение синтезированных образцов КМ: Cu/Y , $\text{Cu}/2\text{Y}$, $2\text{Cu}/\text{Y}$. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали реактивы: 3-водный нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («ч», 98.2%), 6-водный нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.», 99.3%).

Образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при температуре 650, 800 или 870 °С в течение 15–120 мин. Следует отметить, что при 870–900 °С происходит схлопывание пор в матрицах ПС 8В-НТ-120 и в КМ на их основе в результате вязкого течения в каркасе ПС [20], благодаря чему получают высокремнеземные (так называемые кварцоидные) стекла (КС-8В-НТ) и монолитные КМ.

Известно, что разложение обводненных азотнокислых солей (термолиз) до образования оксидов происходит по следующим реакциям (1–7) [21–25]:





Полное разложение $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до оксида Y_2O_3 происходит при 450–600 °С, а $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до CuO – при 400–600 °С [15, 22, 25, 26]. Для формирования чистых фаз смешанных оксидов типа $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ необходимы более высокие температуры (800–1200 °С) [15].

Содержание меди в образцах КМ было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific) (среднее квадратическое отклонение 0.1–0.5%) и составляло 0.61–1.21 мас. % (в пересчете на CuO).

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–50 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы КМ запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования пропускания КМ методом ИК спектроскопии были проведены с помощью ИК спектрометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 4000–400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

Исследования пропускания КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) в области частот 11000–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 см⁻¹.

Исследования оптической плотности КМ в области длин волн (270–1000) нм проведены на УВИ-спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм).

Для исследования синтезированных композитов методом люминесцентной спектроскопии был использован спектрофлуориметр RF 6000 (SHIMADZU Corp., Япония) (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт).

Исследования КМ методами оптической, ближней инфракрасной и люминесцентной спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 демонстрирует результаты исследования синтезированных образцов КМ методом ЭДС в зависимости от их состава (Cu/Y, Cu/2Y, 2Cu/Y) при 870 °С. На рис. 1а, в, д показано распределение компонентов по толщине образцов, на рис. 1б, г, е представлены ЭДС спектры.

Следует отметить, что концентрация натрия, алюминия была нулевой, а легкие элементы бор и азот, как известно, методом ЭДС не определяются. Во всех образцах КМ распределение кислорода и кремния являлось почти равномерным по всей толщине образцов. Медь распределена довольно равномерно по толщине образцов КМ (вне зависимости от состава), за исключением поверхностного слоя (~ 90 мкм) из-за краевого эффекта, характерного для пластин ПС. Распределение иттрия является неравномерным по толщине всех КМ, причем периодически отмечаются значения его концентрации, близкие к нулю (табл. 1), что на пределе чувствительности прибора (0.1–0.2 мас. %).

На ЭДС спектрах центральной части образцов КМ обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики — Si, O), слабые и сильные пики меди в интервале энергий ~ 0.5 – 1.0 и 8.0 – 9.0 кэВ, слабые и сильные пики иттрия — ~ 1.5 – 2.0 и ~ 15.0 – 17.0 кэВ, что согласуется с данными [2, 11, 27].

В табл. 1 представлены сводные данные элементного анализа образцов КМ по данным ЭДС. Указаны пределы обнаружения и средние значения концентраций элементов с указанием погрешности определения концентрации каждого элемента (в мас. %).

Ранее в работе [28] было установлено, что в образцах КМ Cu/Y (при 650 °С) распределение меди по толщине образцов было достаточно равномерным (среднее значение: 1.00 ± 0.12 мас. %), за исключением поверхностного слоя (~ 50 мкм), а распределение иттрия — неравномерным (среднее значение: 0.69 ± 0.37 мас. %). Установлено, что с повышением температуры тепловой обработки распределение иттрия и меди по толщине образцов не изменяется, а концентрация изменяется в пределах погрешности.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры пропускания КМ в области частот 4000 – 400 см⁻¹ в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки $T_{\text{т.о.}}$, равной 650 °С или 870 °С. Предварительные данные для КМ Cu/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ °С), полученные методом ИК-спектроскопии в области частот 1000 – 400 см⁻¹, опубликованы в [28]. На рис. 2а представлены уточненные данные в более широком диапазоне частот.

На ИК-спектрах КМ, подвергнутых тепловой обработке при 650 °С, вне зависимости от их состава обнаружены полосы поглощения в областях частот: 1644 – 1628 , 1416 – 1392 , 1104 – 1100 , 916 , 808 – 804 , 676 , 616 – 604 , 580 – 568 , 476 – 464 см⁻¹. Выявлены дополнительные полосы при 3832 , 3812 , 3764 , 3504 , 3484 , 3448 см⁻¹, которые наблюдаются у всех КМ при 650 °С, но с большим смещением полос относительно более низких частот: 1644 – 1628 , 1416 – 1392 , 616 – 604 , 580 – 568 , 476 – 464 см⁻¹. Дополнительные полосы слабой интенсивности при 1692 и 1676 см⁻¹

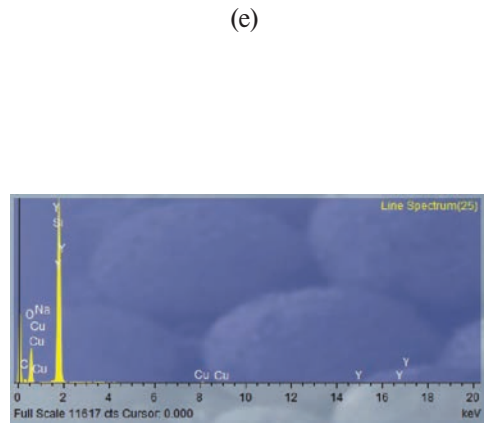
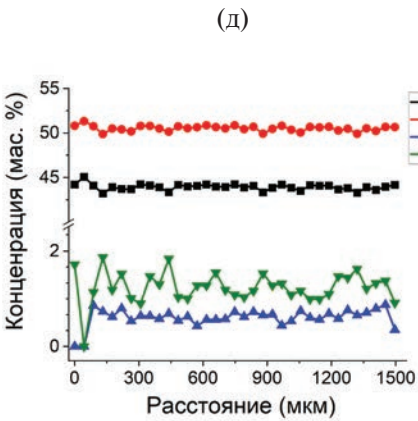
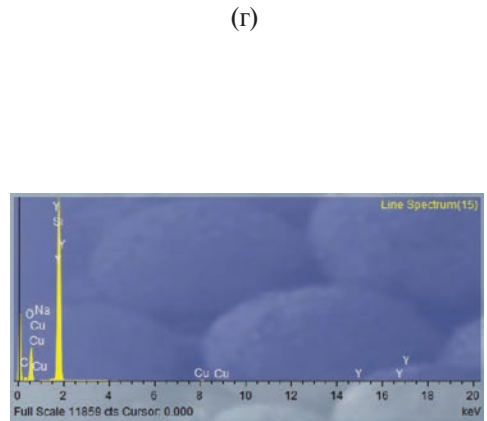
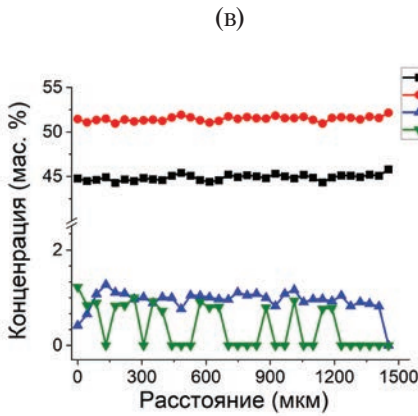
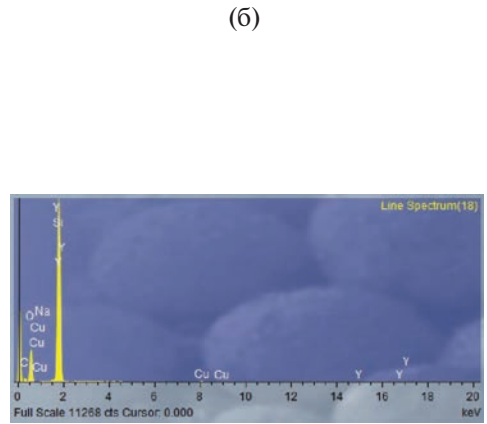
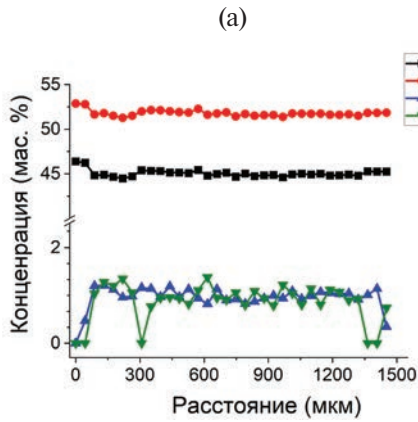


Рис. 1. Распределение элементов по толщине образцов (а, в, д) и ЭДС спектры (б, г, е) центральной части образцов КМ, термообработанных при 870 °С, в зависимости от состава КМ: (а, б) Cu/Y, (в, г) 2Cu/Y, (д, е) Cu/2Y.

Таблица 1. Элементный анализ образцов КМ (при 870 °С) по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы КМ	Пределы обнаружения, мас. % (среднее значение, мас. %)			
	Si	O	Cu	Y
Cu/Y	44.47–46.40 (45.04 ± 0.30)	51.27–52.86 (51.79 ± 0.38)	0.00–1.21 (0.95 ± 0.14)	0.00–1.38 (0.86 ± 0.37)
2Cu/Y	44.28–45.78 (44.88 ± 0.29)	50.94–52.16 (51.47 ± 0.37)	0.00–1.27 (0.94 ± 0.14)	0.00–1.23 (0.38 ± 0.36)
Cu/2Y	43.18–45.06 (43.91 ± 0.28)	49.88–51.32 (50.52 ± 0.37)	0.00–0.87 (0.60 ± 0.12)	0.00–1.87 (1.24 ± 0.38)

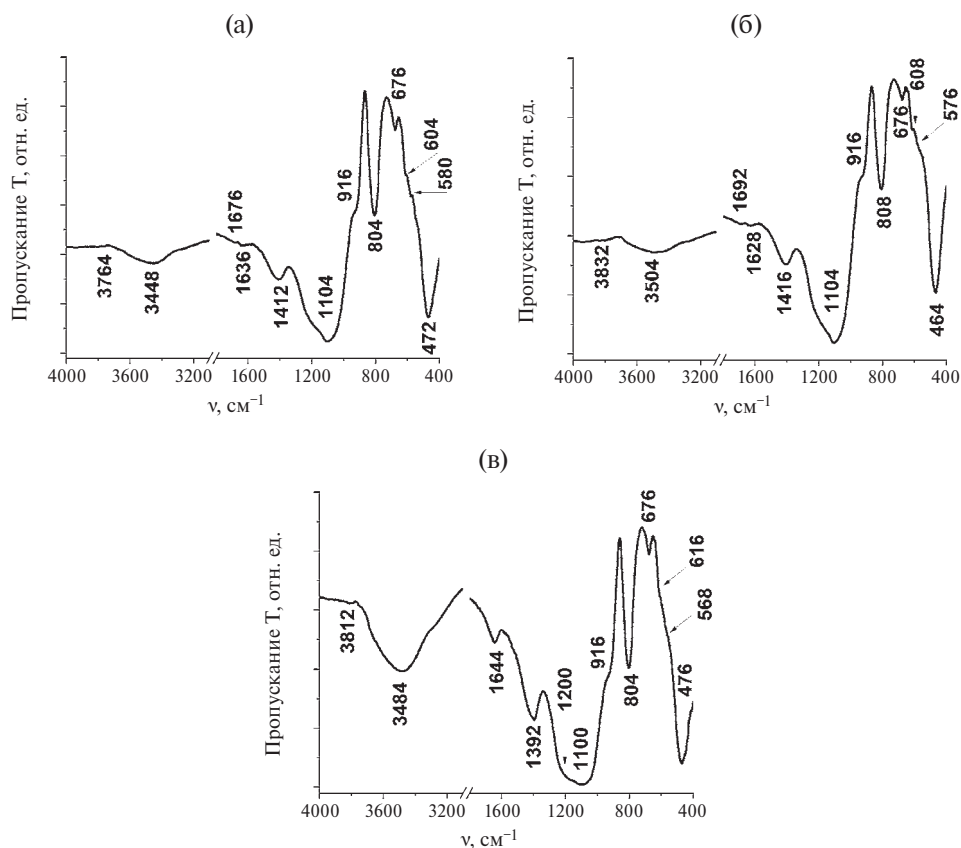


Рис. 2. ИК-спектры пропускания (4000–400 см⁻¹) КМ, термообработанных при 650 °С, в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

идентифицированы у КМ 2Cu/Y и КМ Cu/Y соответственно, то есть у образцов с одинаковым содержанием меди, но вариацией концентрации иттрия (в 2 раза). Дополнительная сильная полоса при 1200 см⁻¹ наблюдается у КМ Cu/2Y с более высоким содержанием иттрия и меньшей концентрацией меди. Следует отметить, что с увеличением концентрации иттрия в КМ (при одинаковом содержании

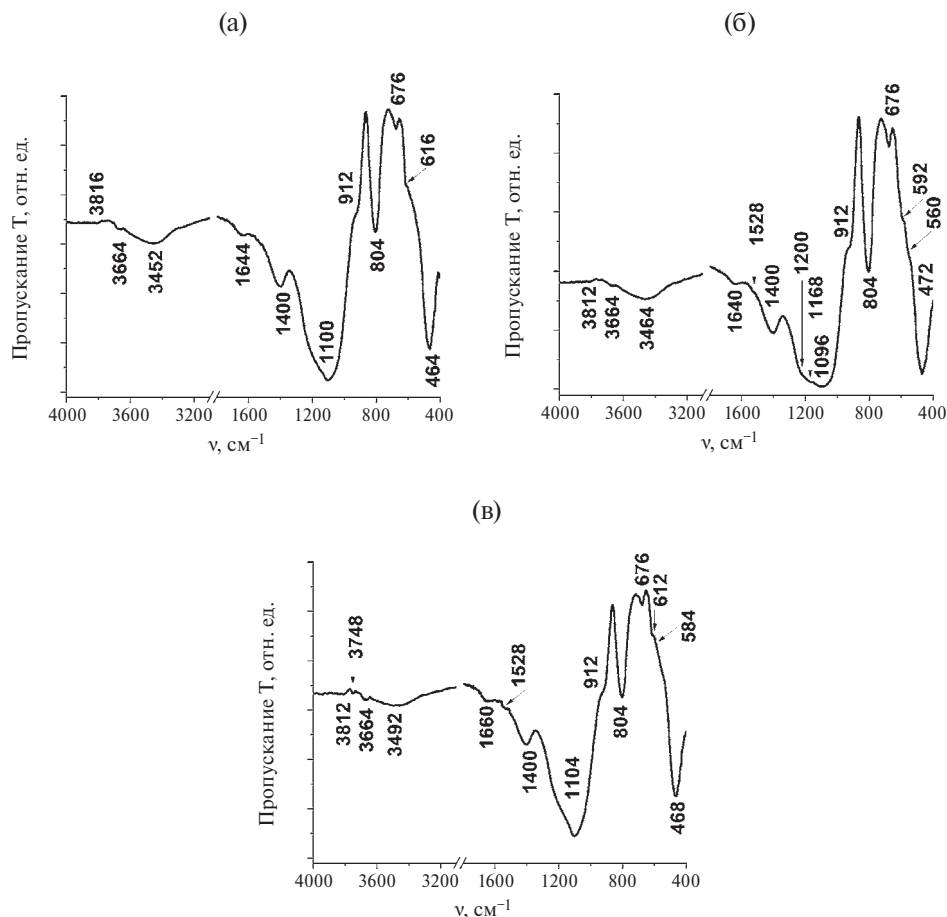


Рис. 3. ИК-спектры пропускания (4000–400 см⁻¹) КМ, термообработанных при 870 °С, в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

меди) в большинстве случаев смещение полос поглощения происходит в сторону более низкой области частот (кроме 1636–1628, 580–576, 472–464 см⁻¹). Аналогичный характер смещения поглощения наблюдается у КМ с повышением содержания меди (кроме 1412–1392, 580–568 см⁻¹).

С повышением температуры тепловой обработки КМ (870 °С, вне зависимости от состава КМ) на ИК-спектрах видны полосы поглощения при: 3816–3812, 3664, 1400, 1104–1096, 912, 804, 676, 472–464 см⁻¹. Выявлены дополнительные полосы при 3492, 3464, 3452, 1660, 1644–1640 см⁻¹, которые наблюдаются у всех КМ при 870 °С, но с большим смещением полос. Дополнительные полосы слабой интенсивности при 3748 и 1528 см⁻¹ идентифицированы у КМ Cu/2Y и у КМ 2Cu/Y, КМ Cu/2Y соответственно. Дополнительные сильные полосы при 1200, 1168 см⁻¹ видны у КМ 2Cu/Y. Снижение концентрации меди в образцах КМ приводит к расщеплению одной полосы при 616 см⁻¹, которая обнаружена у КМ Cu/Y, на две полосы: 612 и 584 см⁻¹ у КМ Cu/2Y. С понижением концентрации иттрия

в указанной выше области частот появляются две новые полосы поглощения при 592 и 560 см^{-1} у КМ 2Cu/Y.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения в области частот 4000–400 см^{-1} . Отметим, что в области частот 3100–1800 см^{-1} полосы, характерные для структурных единиц кремнекислородного каркаса ПС-матриц и введенных оксидов меди и иттрия, не наблюдаются.

Полосы слабой интенсивности в области частот 3832–3812 см^{-1} могут быть обусловлены сочетанием симметричных валентных колебаний ОН групп $\nu_s(\text{OH})$ и деформации кручения (torsion) ОН в SiOH группах $\gamma(\text{SiOH})$, а также могут быть связаны с поглощением молекулярной воды [29]. Полосы при 3764, 3748 и 3664 см^{-1} следует отнести к колебанию SiOH групп [30]. Полосы в области частот 3504–3448 см^{-1} , скорее всего, следует связать с валентными колебаниями молекулярной воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [29–31]. Полосы в области частот 1692–1628 см^{-1} , возможно, обусловлены деформационными колебаниями молекулярной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и деформационными колебаниями SiOH групп $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$ [29, 31, 32]. Перегибы на кривых при 1528 см^{-1} могут быть связаны с колебанием SiOH и Si–O[–] групп [32, 33]. Сильные полосы в области частот 1416–1392 см^{-1} можно отнести к Si–O[–] группам, к валентным колебаниям бороксольных колец, к валентным колебаниям В–О связей $\nu(\text{B}-\text{O})$ [30, 31, 33, 34]. Широкие полосы поглощения в области частот 1200–1096 см^{-1} и узкие полосы при 1104–1100 см^{-1} , скорее всего, вызваны асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ [33]. Перегибы на кривых при 916 и 912 см^{-1} могут соответствовать валентным колебаниям В–O–Si связей $\nu(\text{B}-\text{O}-\text{Si})$ и валентным колебаниям Y–O–Y связей $\nu(\text{Y}-\text{O}-\text{Y})$ [30, 35]. Узкие сильные полосы при 808–804 см^{-1} , возможно, связаны с валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ между тетраэдрами, с колебаниями Y–O [30, 36]. Полоса при 676 см^{-1} , скорее всего, относится к валентным колебаниям В–O–Si связей $\nu(\text{B}-\text{O}-\text{Si})$, к немостиковым колебаниям кислорода Si–O и к колебаниям, связанным с дефектами в виде нейтральных вакансий кислорода, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ [30, 31, 37]. Перегибы на кривых в области частот 616–604 см^{-1} могут быть связаны с присутствием CuO, с валентными колебаниями Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, с валентными колебаниями Y–O связей $\nu(\text{Y}-\text{O})$ в Y_2O_3 и с симметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ [38–42]. Перегибы на кривых при 592, 584–576, 568, 560 см^{-1} , скорее всего, соответствуют валентным колебаниям Y–O связей $\nu(\text{Y}-\text{O})$ в Y_2O_3 и валентным колебаниям Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, а также являются характерными для наночастиц CuO [35, 36, 43–47]. Сильные полосы в области частот 476–464 см^{-1} могут быть вызваны наличием наночастиц CuO, а также, возможно, связаны с валентными колебаниями Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, с деформационными колебаниями Y–O $\delta(\text{Y}-\text{O})$ связей в Y_2O_3 , с деформационными колебаниями Si–O–Si связей $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, O–Si–O связей $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ и Si–O связей $\delta(\text{Si}-\text{O})$ [30, 31, 35, 36, 41, 42, 44, 46–48].

Все обнаруженные у композитов ИК спектральные полосы с их отнесением сведены в табл. 2.

На рис. 4–7 представлены ИК спектры пропускания КМ в зависимости от состава (Cu/Y, 2Cu/Y, Cu/2Y) и режима тепловой обработки (50, 650, 800, 870 °C) в двух спектральных областях частот: 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1} . Ранее данные для КМ Cu/Y (при 50 и 650 °C) в области частот 11000–4000 см^{-1} , были опубликованы в [28]. Сводные данные (положение полос поглощения) представлены в табл. 3.

Таблица 2. Положение полос поглощения (в диапазоне 4000–400 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см ⁻¹	Отнесение
3832–3812 (сл)	Колебания $\nu_s(\text{OH})$, $\gamma(\text{SiOH})$, поглощение молекулярной воды
3764–3664 (сл)	Колебания SiOH групп
3504–3448 (С)	Колебания $\nu(\text{H}_2\text{O})$
1692–1628 (С, сл)	Колебания $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и $\delta(\text{Si-O-H})$
1528 (сл)	Колебания SiOH и Si-O ⁻ групп
1416–1392 (С)	Колебания Si-O ⁻ групп, $\nu(\text{B-O})$ связей, валентные колебания бороксольных колец
1200–1096 (С)	Колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ связей
916–912 (сл)	Колебания $\nu(\text{B-O-Si})$, $\nu(\text{Y-O-Y})$ связей
808–804 (С)	Колебания Y-O, $\nu(\text{Si-O-Si})$ между тетраэдрами
676 (С)	Колебания $\nu(\text{B-O-Si})$ связей, Si-O, $\equiv\text{Si-Si}\equiv$
616–604 (сл)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\nu(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, наличие CuO
592–560 (сл)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\nu(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , наличие наночастиц CuO
476–464 (С)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\delta(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , наличие наночастиц CuO, $\delta(\text{Si-O-Si})$, $\delta(\text{O-Si-O})$, $\delta(\text{Si-O})$

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения в области частот 11000–4000 см⁻¹.

Полосы поглощения в областях частот 7336–7318, 7187–7087, 5285–5243 см⁻¹ обнаружены на ИК спектрах всех синтезированных КМ вне зависимости от их состава и температуры тепловой обработки. Полосы при 7336–7318 см⁻¹ (~ 1363–1367 нм), скорее всего, связаны с валентными колебаниями Si–ОН групп $\nu(\text{Si-OH})$ и обертоном свободных ОН групп $2\nu(\text{OH})$ [29, 49, 50]. Полосы при 7187–7087 см⁻¹ (~ 1391–1411 нм) следует отнести к обертонам валентных колебаний ОН групп молекул адсорбированной воды $2\nu(\text{OH})$ и к валентным колебаниям Si–ОН групп $\nu(\text{Si-OH})$ [29, 49, 51]. Полосы при 5285–5243 см⁻¹ (~ 1892–1907 нм) можно приписать сочетанию деформационных и валентных колебаний воды $(\delta + \nu)\text{H}_2\text{O}$ и гидроксильных групп $(\delta + \nu)\text{OH}$ [29, 32, 49–51].

Полосы слабой интенсивности при 10761–10756 см⁻¹ (~ 929–930 нм), которые были установлены только для КМ, подвергнутых тепловой обработке при 650 °С (вне зависимости от состава), и для КМ Cu/2Y ($T_{\text{т.о.}} = 800$ °С) могут быть вызваны вторым обертоном валентных колебаний свободных групп ОН $3\nu(\text{OH}_{\text{св}})$ и октаэдрической координацией Cu²⁺ ионов с сильным тетрагональным искажением (электронный переход ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$) [52, 53]. Слабая дополнительная полоса поглощения при 8679 см⁻¹ (~ 1152 нм), обнаруженная у КМ Cu/2Y при 50 °С, возможно, относится к сочетанию обертонов валентных колебаний ОН групп и SiO₄ тетраэдров ($2\nu_3 \text{ OH} + \nu_1 \text{ SiO}_4$) [52]. Слабые полосы при 8137–8131 см⁻¹ (~ 1229–1230 нм), выявленные у КМ при 650 °С (вне зависимости от состава), скорее всего, связаны с сочетанием обертонов валентных колебаний ОН групп и SiO₄ тетраэдров ($2\nu_3 \text{ OH} + \nu_1 \text{ SiO}_4$), а также с Cu²⁺ ионами (электронный переход ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$) [52, 53]. Дополнительные полосы слабой интенсивности в области частот 7456–7419 см⁻¹ (~ 1341–1348 нм), наблюдаемые у КМ Cu/Y и 2Cu/Y (при 50 и 650 °С),

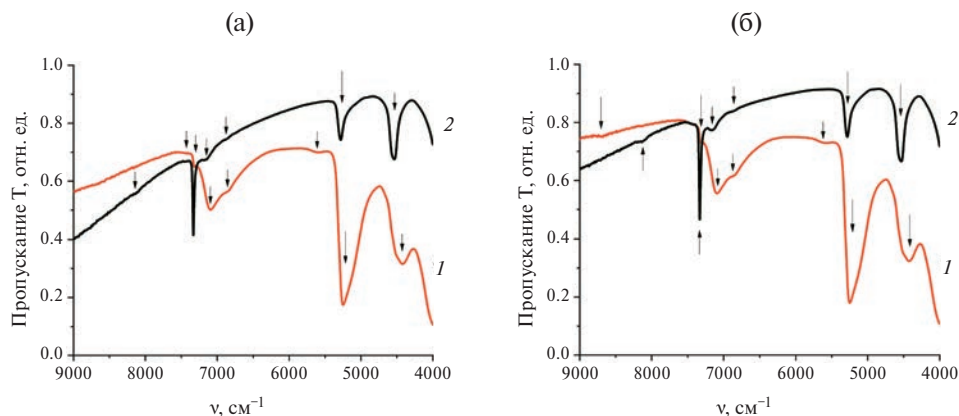


Рис. 4. ИК спектры пропускания (9000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 50 °С (1) и 650 °С (2), в зависимости от состава КМ: (а) 2Cu/Y, (б) Cu/2Y.

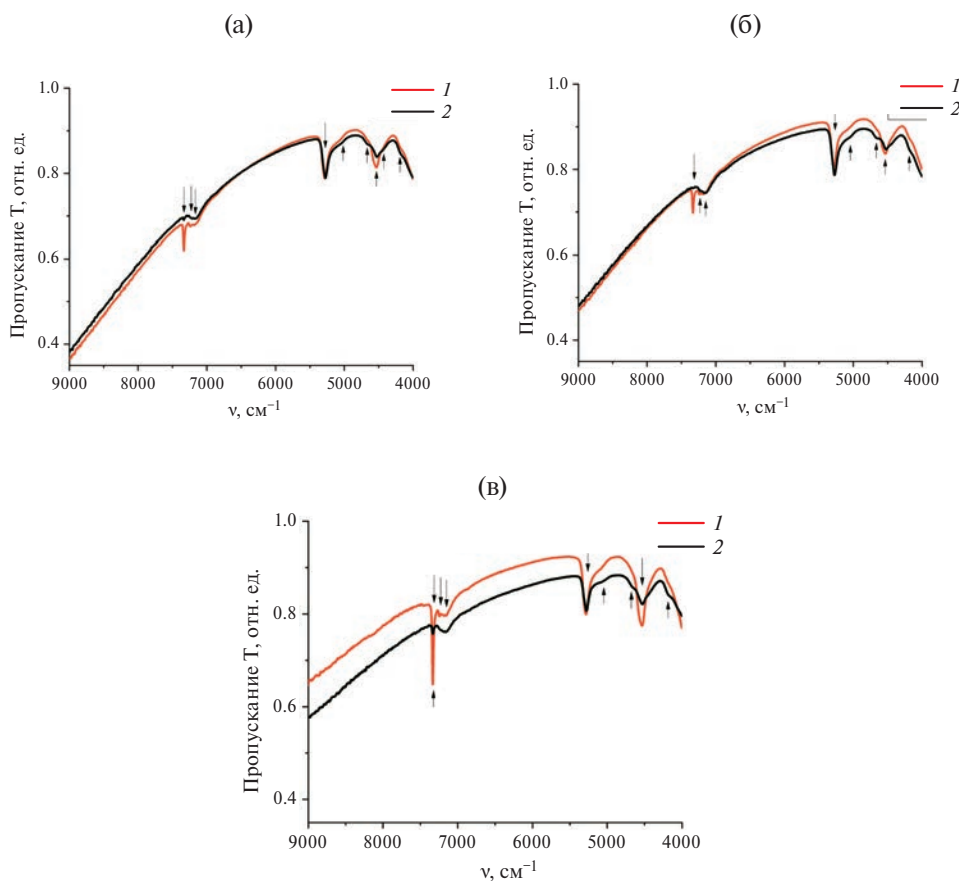


Рис. 5. ИК-спектры пропускания (9000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 800 °С (1) и 870 °С (2), в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

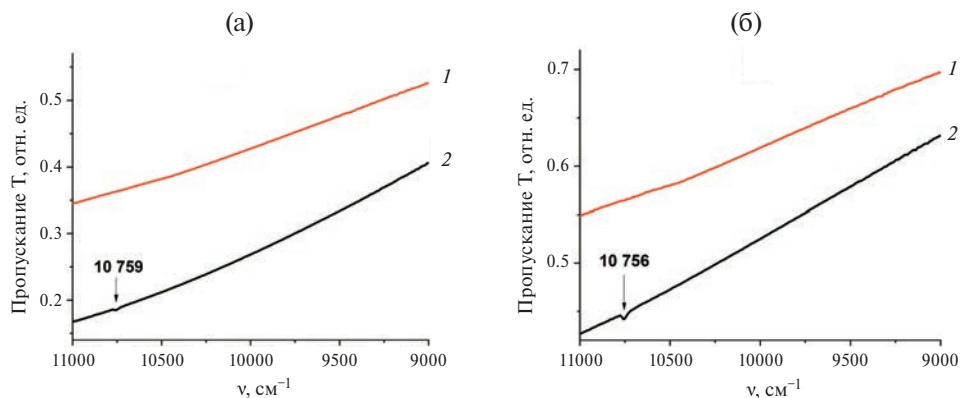


Рис. 6. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) КМ, термообработанных при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), в зависимости от состава КМ: (а) 2Cu/Y , (б) Cu/2Y .

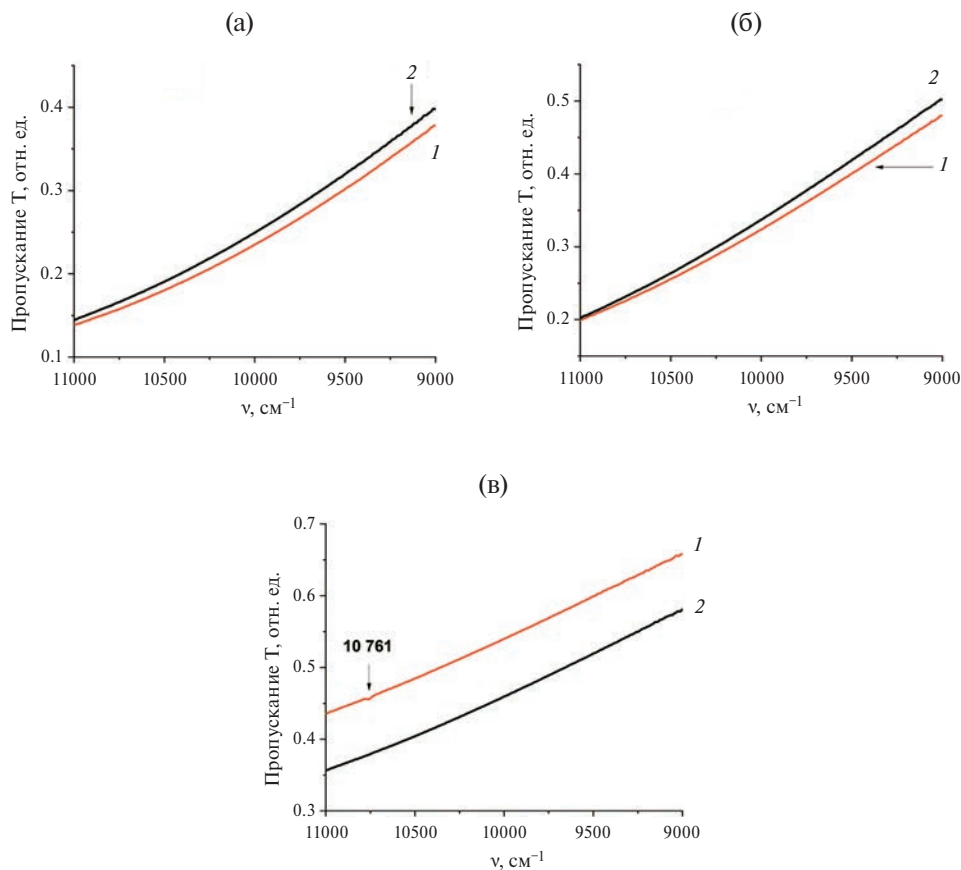


Рис. 7. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) КМ, термообработанных при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y , (б) 2Cu/Y , (в) Cu/2Y .

Таблица 3. Положение полос поглощения (в диапазоне 11000–9000 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов

Состав КМ (температура тепловой обработки, °С)											
Cu/Y (50) по данным [28]	Cu/Y (650) по данным [28]	Cu/Y (800)	Cu/Y (870)	2Cu/Y (50)	2Cu/Y (650)	2Cu/Y (800)	2Cu/Y (870)	Cu/2Y (50)	Cu/2Y (650)	Cu/2Y (800)	Cu/2Y (870)
Положение полос поглощения, см ⁻¹ (интенсивность полос, отн. ед.)											
	10757 (0.20)				10759 (0.19)				10756 (0.44)	10761 (0.46)	
								8679 (0.75)			
	8131 (0.54)				8136 (0.56)				8137 (0.73)		
7447 (0.70)	7443 (0.65)			7419 (0.70)	7456 (0.67)						
7320 (0.65)	7332 (0.38)	7334 (0.62)	7335 (0.69)	7319 (0.65)	7333 (0.42)	7333 (0.70)	7336 (0.76)	7318 (0.73)	7332 (0.47)	7334 (0.65)	7333 (0.76)
		7239 (0.68)	7214 (0.69)			7236 (0.74)	7227 (0.75)			7244 (0.80)	
7087 (0.51)	7155 (0.67)	7178 (0.68)	7170 (0.69)	7094 (0.50)	7152 (0.67)	7187 (0.74)	7143 (0.75)	7093 (0.56)	7167 (0.77)	7153 (0.80)	7161 (0.76)
6850 (0.58)				6837 (0.57)	6850 (0.75)			6845 (0.62)	6855 (0.84)		
5583 (0.71)				5608 (0.70)				5593 (0.73)			
5243 (0.19)	5281 (0.78)	5282 (0.79)	5276 (0.79)	5248 (0.17)	5283 (0.74)	5282 (0.81)	5273 (0.79)	5249 (0.18)	5284 (0.75)	5285 (0.80)	5277 (0.81)
		5070 (0.88)	5034 (0.87)			5062 (0.90)	5055 (0.87)			5080 (0.90)	5055 (0.87)
			4665 (0.87)				4663 (0.87)				4670 (0.86)
	4537 (0.65)	4533 (0.81)	4527 (0.84)		4535 (0.68)	4533 (0.84)	4525 (0.85)		4533 (0.67)	4534 (0.78)	4530 (0.82)
4423 (0.32)			4445 (0.85)	4421 (0.32)				4425 (0.32)			
			4182 (0.85)				4187 (0.85)				4184 (0.84)

возможно, соответствуют обертонам валентного колебания ОН групп ($2\nu_3$ ОН) [52]. Помимо этого, слабые полосы при $7244\text{--}7214\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1380\text{--}1386\text{ нм}$), обнаруженные у всех КМ при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также у КМ Cu/Y и КМ 2Cu/Y при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, могут быть обусловлены обертонами валентного колебания ОН групп ($2\nu_3$ ОН) и валентными колебаниями В–ОН групп ($\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$), где бор находится в тройной координации [29, 52, 54]. Полосы при $6855\text{--}6837\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1459\text{--}1463\text{ нм}$), наблюдаемые у всех КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также у КМ 2Cu/Y и КМ Cu/2Y ($T_{\text{т.о.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$), следует отнести к поглощению гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29, 49]. У высушенных образцов КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) обнаружены слабые полосы при $5608\text{--}5583\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1783\text{--}1791\text{ нм}$), которые, скорее всего, соответствуют сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29]. Появление дополнительных полос при $5080\text{--}5034\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1969\text{--}1987\text{ нм}$), которые в виде перегибов на кривых обнаружены у всех КМ при $T_{\text{т.о.}} = 800$ и $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава), может быть приписано молекулам воды, координационно связанным с примесными атомами бора, и сочетанию валентных и деформационных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29, 54]. Для КМ при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) характерно наличие полос при $4670\text{--}4663\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2141\text{--}2145\text{ нм}$), которые, возможно, обусловлены сочетанием валентных колебаний гидроксильных групп и Si–O–Si связей ($\nu(\text{OH}) + \nu_3(\text{Si--O--Si})$), а также колебаниями В–ОН групп, где бор находится в тройной координации $\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$ [49, 55, 56]. В результате тепловой обработки КМ при $650\text{--}870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) появляются дополнительные узкие полосы поглощения в низкочастотной области при $4537\text{--}4525\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2204\text{--}2210\text{ нм}$), которые можно связать с сочетанием валентных колебаний ОН групп и деформационных колебаний Si–ОН групп ($\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si--OH})$), а также с валентными колебаниями Na–ОН групп $\nu(\text{Na--OH})$ [29, 49, 50, 57]. Полосы поглощения при $4425\text{--}4421\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2260\text{--}2262\text{ нм}$), которые видны у высушенных КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава), а также слабый перегиб на кривой при 4445 см^{-1} ($\sim 2250\text{ нм}$) у КМ Cu/Y (при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$) следует отнести к сочетанию валентных колебаний ОН групп и деформационных колебаний Si–ОН групп ($\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si--OH})$) [49]. Перегибы на кривых при $4187\text{--}4182\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2388\text{--}2391\text{ нм}$), которые появляются только у КМ, подвергнутых тепловой обработке при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможно, обусловлены валентными колебаниями ОН групп ($\nu(\text{OH})$) [55].

Следует отметить, что на появление дополнительных полос поглощения и изменения их положения в области частот $11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ больше влияет режим тепловой обработки КМ, чем их состав.

Все обнаруженные у композитов ИК полосы с их отнесением сведены в табл. 4.

На рис. 8 представлены спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава и режима тепловой обработки в спектральном диапазоне $270\text{--}1000\text{ нм}$. Данные для КМ Cu/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) в диапазоне $380\text{--}900\text{ нм}$ опубликованы в [28].

Для всех синтезированных КМ вне зависимости от их состава и режима тепловой обработки видны широкие полосы поглощения с максимумами при $745\text{--}799\text{ нм}$. Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки КМ возрастает интенсивность указанных полос поглощения. Этого не наблюдается у КМ Cu/Y и 2Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с тепловой обработкой при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, что может быть связано с большей концентрацией меди в образцах. Помимо этого, температура тепловой обработки КМ в ряду ($50 \rightarrow 650 \rightarrow 800 \rightarrow 870\text{ }^{\circ}\text{C}$) оказывает влияние на смещение максимума полосы поглощения: для КМ

Таблица 4. Положение полос поглощения (в диапазоне 11000–9000 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см ⁻¹	Отнесение
10761–10756 (сл)	Колебания $3\nu(\text{OH}_{\text{CB}})$ и Cu^{2+} ионов (электронный переход ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)
8679 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп + $2\nu_1$ SiO ₄ тетраэров
8137–8131 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп + ν_1 SiO ₄ тетраэров, Cu^{2+} ионов (электронный переход ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)
7456–7419 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп
7336–7318 (С, сл)	Колебания $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ и $2\nu(\text{OH})$
7244–7214 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп и $\nu(\text{B}^{\text{III}}-\text{OH})$ групп
7187–7087 (С, сл)	Колебания $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ и $2\nu(\text{OH})$
6855–6837 (сл)	Колебания $2\nu(\text{OH})$ групп и $(\delta + \nu)$ H ₂ O
5608–5583 (сл)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O
5285–5243 (С)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O и $(\delta + \nu)$ OH
5080–5034 (сл)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O и молекул воды, координационно связанных с примесными атомами бора
4670–4663 (сл)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \nu_3(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, $\nu(\text{B}^{\text{III}}-\text{OH})$ групп
4537–4525 (С)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si}-\text{OH})$ групп, $\nu(\text{Na}-\text{OH})$ групп
4445, 4425–4421 (С)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si}-\text{OH})$ групп
4187–4182 (сл)	Колебания $\nu(\text{OH})$

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

Cu/Y с повышением температуры в указанном ряду максимум смещается следующим образом: 790 → 767 → 776 → 769 нм, для КМ 2Cu/Y: 792 → 769 → 745 → 774 нм, для КМ Cu/2Y: 799 → 785 → 755 → 783 нм.

Для КМ Cu/Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой снижается с повышением $T_{\text{т.о.}}$, за исключением 800 °С. У КМ Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С виден слабый максимум при 282 нм, а при 800 °С – при 307 нм. Помимо этого, для КМ Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С обнаружены дополнительные УФ полосы поглощения при 342 и 354 нм, а при дальнейшем повышении $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С и 870 °С видны полосы с максимумами при 341, 363, 376 нм и 343, 357, 367 нм соответственно.

На спектрах КМ 2Cu/Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) также обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой изменяется с ростом температуры тепловой обработки. Видны слабо выраженные максимумы при 289 и 308 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С), а также при 283 и 308 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С). Помимо этого, для КМ 2Cu/Y установлены дополнительные УФ полосы поглощения при 341, 355 нм (при 650 °С); при 341, 363, 376 нм (при 800 °С) и при 340, 356, 363 нм (при 870 °С).

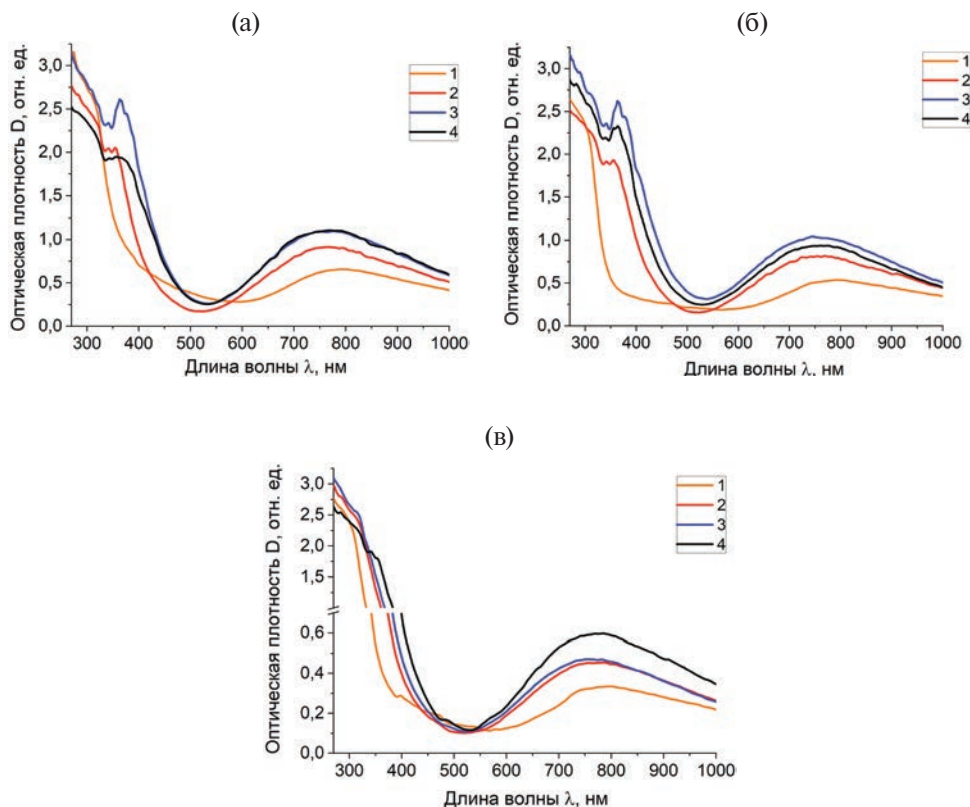


Рис. 8. Спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y и режима тепловой обработки: 1 – 50, 2 – 650, 3 – 800, 4 – 870 °С.

На спектрах КМ Cu/2Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) также обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой изменяется с ростом температуры тепловой обработки. Видны слабые максимумы при 284 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С), при 313 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С), при 283 и 313 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С). При $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С обнаружены дополнительные УФ полосы поглощения при 340 и 355 нм. В видимом диапазоне спектра видна слабая полоса при 398 нм у высушенных КМ Cu/2Y.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения.

Полосы с максимумами при 745–799 нм ($\sim 13\,423\text{--}12\,516\text{ см}^{-1}$) следует связывать с Cu^{2+} ионами (электронный переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$) [53, 58]. Полосы в УФ диапазоне спектра (широкая полоса при 270–320 нм, включая слабые максимумы при 282, 283, 284, 289, 307, 308, 313 нм) могут быть обусловлены переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, а также присутствием Y_2O_3 [59, 60]. Дополнительные УФ полосы поглощения при 340–376 нм и слабая полоса при 398 нм, скорее всего, связаны с присутствием наночастиц CuO и переносом заряда «лиганд – металл» (LMCT) между изолированным ионом Cu^{2+} и поверхностным кислородом ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) [43].

На рис. 9 представлены спектры люминесценции в диапазоне 210–900 нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) образцов КМ Cu/Y, 2Cu/Y, Cu/2Y (на примере тепловой обработки при 870 °С).

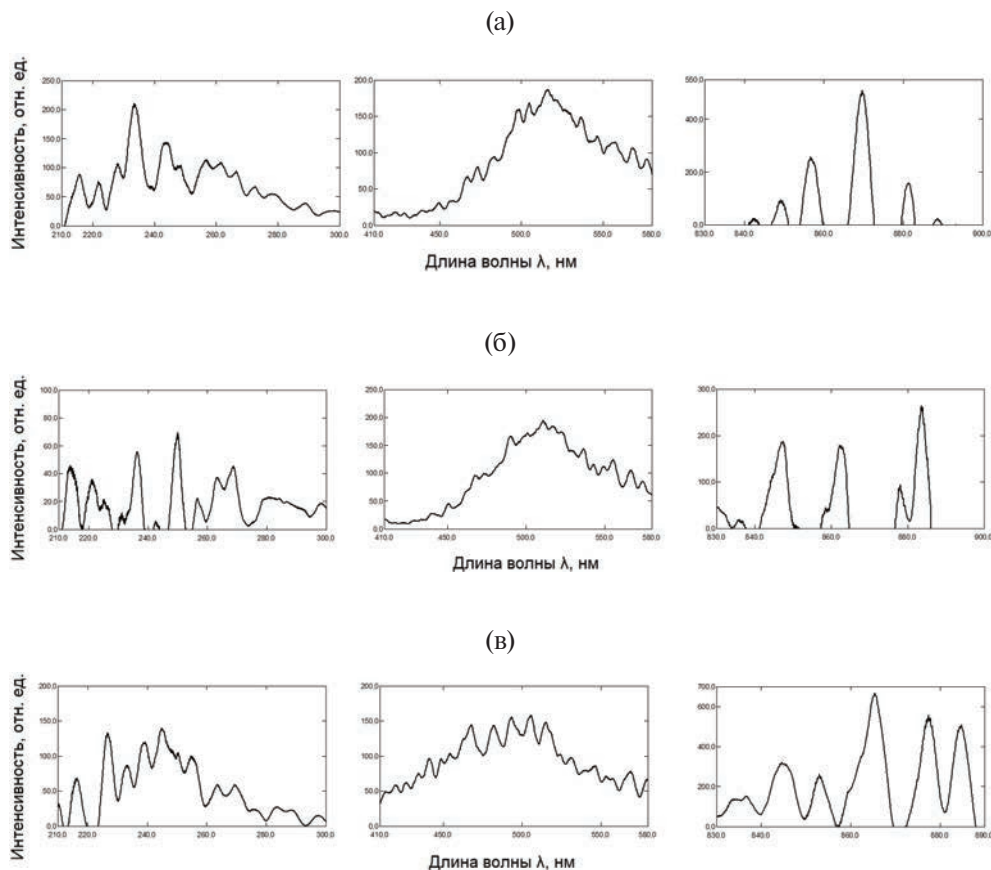


Рис. 9. Спектры люминесценции КМ (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм), термообработанных при 870 °С, в зависимости от их состава: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

Обнаружена серия узких полос УФ-люминесценции в области 210–300 нм с основными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 227\text{--}250$ нм, которая, возможно, связана с кремниевыми кислородно-дефицитными центрами SiODC (электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$) [61, 62]. Сине-зеленая люминесценция в области 410–560 нм с серией узких линий с главными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 493\text{--}516$ нм, скорее всего,

относится к F центрам и к радикалам $\begin{smallmatrix} \cdots & \text{O} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{O} \end{smallmatrix} - \text{Y}=\text{O}$ в Y_2O_3 , к дефектам и кислород-

ным вакансиям в CuO, к Cu^{2+} ионам, к $=\text{Si}_0$ центрами (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$), к нейтральными вакансиями кислорода $\text{O}_3=\text{Si}-\text{Si}=\text{O}_3$ (the neutral oxygen vacancy, NOV), к E' центрам ($\text{O}_3=\text{Si}\cdot$) [18, 27, 61, 63–68]. Полосы ИК-люминесценции в области 830–900 нм с главными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 847\text{--}885$ нм, сле-

дует приписать радикалам $\begin{smallmatrix} \cdots & \text{O} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{O} \end{smallmatrix} - \text{Y}=\text{O}$ в оксиде иттрия, а также с немостиковыми

кислородными дефектами в кремнеземной матрице (nonbridging oxygen defects, NBO) [65, 69].

Следует отметить, что восстановления Cu^{2+} до Cu^+ ионов ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) в КМ, скорее всего, не происходит, поскольку для этого необходимы более высокие температуры тепловой обработки КМ (выше 1000°C) [70, 71].

Видно, что с повышением концентрации иттрия в КМ наблюдается увеличение интенсивности УФ-люминесценции (210–300 нм) и ИК-люминесценции (830–900 нм), а интенсивность сине-зеленой люминесценции (410–560 нм) остается неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из пористых стекол, активированных ионами меди и иттрия.

Проведено исследование спектральных свойств синтезированных стекломатериалов в зависимости от их состава (Cu/Y , 2Cu/Y , $\text{Cu}/2\text{Y}$) и температуры тепловой обработки $T_{\text{т.о.}}$ в интервале $50\text{--}870^\circ\text{C}$.

Обнаружено, что синтезированные композиты, соактивированные Cu^{2+} и Y^{3+} , обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (210–900 нм), благодаря чему представляют собой новые перспективные стеклообразные фотолюминофоры.

Установлено, что с увеличением концентрации иттрия в синтезированных композитах при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ интенсивность ультрафиолетовой (210–300 нм) и инфракрасной люминесценции (830–900 нм) увеличивается.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А. В. Антонову (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург) за исследования композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004) и № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3: «Физико-химия и технология ликвидирующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокомпозитных стекломатериалов на их основе»)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao Z., Geng H., Sun C., Jia P., Luo H. Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy // *Advanced Powder Technology*. 2015. V. 26. N 4. P. 1079–1086.

2. *El-Sayed F., Ganesh V., Hussien M.S.A., AlAbdulaal T.H., Zahran H.Y., Yahia I.S., Abdelwahab M.Sh., Shakir M., Bitla Y.* Facile synthesis of Y_2O_3/CuO nanocomposites for photodegradation of dyes/mixed dyes under UV- and visible light irradiation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 19. P. 4867–4880.
3. *Ma B., Ding H., Jiang F., Hishinuma Y., Luo L., Zhang Y., Wang J., Sheng X., Noto H., Liu J., Shi J., Muroga T., Wu Y.* Effect of process control agent on the synthesis of $Cu-Y_2O_3$ by mechanical alloying // *Nuclear Materials and Energy*. 2024. V. 38, article 101599, pp. 1–6.
4. *Jhansi N., Balasubramanian D., Raman R., Jayavel R.* Impact of yttrium on structural, optical and electrical behavior of CuO thin film prepared by JN spray pyrolysis technique for diode application // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2022. V. 33. P. 22785–22797
5. *Wang Y.-P., Chiu T.-W., Chang C.-H., Xuan C., Cheng G.J.* Transparent and antibacterial $Cu_2Y_2O_5$ thin films by chemical solution deposition // *Thin Solid Films*. 2014. V. 570. P. 547–551.
6. *Baig S., Kumar P., Ngai J., Li Y., Ahmed S.* Yttrium Doped Copper (II) Oxide Hole Transport Material as Efficient Thin Film Transistor // *ChemPhysChem*. 2020. V. 21. N 9. P. 895–907.
7. *Kang N., Wang Y., Chen Z.W., Tang X., Wang Y., Ding Z., Zhang C., Dai S., Singh C.V., Xie P., Yan M.* Understanding enhancement of strong Copper-Yttrium interactions on catalytic properties of $Cu/Y-SSZ-13$ for NH_3 -SCR // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 475, article 146114, pp. 1–9.
8. *Wang Y., Cheng L., Zhu M., Zhao J., Hou Y.* Investigation on microstructure and electrical properties of $CuAl_{1-x}Y_xO_2$ ceramics by electrical impedance spectroscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 654. P. 455–459.
9. *Kai W., Ho T.H., Jen I.F., Lee P.Y., Yang Y.M., Chin T.S.* Oxidation behavior of the $(Cu_{78}Y_{22})_{98}Al_2$ bulk metallic glass containing Cu_3Y -particle composite at 400–600 °C // *Intermetallics*. 2008. V. 16. N 5. P. 629–635.
10. *Shen Q., Cai Z., Shao Z., Yang G., Li S.* Improved performance of bimetallic oxides $CuO-Y_2O_3$ synthesized by sol–gel for methanol steam reforming // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. P. 6839–6850.
11. *Marappa B., Pattar V., Rudresha M.S.* Investigations of structural, optical and electrical properties of Cu^{2+} doped Y_2O_3 nanosheets // *Chemical Physics Letters*. 2019. Vol. 728. P. 67–61.
12. *Hadjab M., Guskova O., Bennacer H., Ziane M.I., Larbi A.H., Saeed M.A.* Ground-state properties of p-type delafossite transparent conducting oxides $2H-CuMO_2$ ($M=Al, Sc$ and Y): DFT calculations // *Materials Today Communications*. 2022. V. 32, article 103995, pp. 1–10.
13. *Carro G., Muñoz A., Monge M.A., Savoini B., Pareja R., Ballesteros C., Adeva P.* Fabrication and characterization of Y_2O_3 dispersion strengthened copper alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. V. 455. N 1-3. P. 655–659.
14. *Younsi M., Saadi S., Bouguelia A., Aider A., Trari M.* Synthesis and characterization of oxygen-rich delafossite $CuYO_{2+x}$ —Application to H_2 -photo production // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. V. 91. N 12. P. 1102–1109.
15. *Racu A.V., Baies R., Popuri S.R., Pascariu M.-C., Niculescu M., Banica R.* Rapid combustion synthesis of $Cu_2Y_2O_5$ as a precursor for $CuYO_2$ delafossite // *Materials Today Communications*. 2018. V. 14. P. 233–239.

16. Sellaian S., Devi L.V., Sako K., Uedono A., Sivaji K. Effect of dopant concentration and annealing of Yttrium doped CuO nanocrystallites studied by positron annihilation spectroscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 788. P. 549–558.
17. Długosz O., Lis K., Matyjasik W., Radomski P., Pulit-Prociak J., Banach M. Cu₂O Nanoparticles Deposited on Y₂O₃ and CuO: Synthesis and Antimicrobial Properties // *Journal of Cluster Science*. 2023. V. 34. P. 2153–2165.
18. Korsunska N., Baran M., Poslishchuk Y., Kolomys, O., Stara T., Kharchenko M., Gorban O., Strelchuk V., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L. Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015. Vol. 4. N 9. P. N103–N110.
19. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
20. Antropova T.V., Drozdova I.A. Sintering of the optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N 1. P. 13–22.
21. Sumathirathne L., Euler W.B. Catalysis of the Thermal Decomposition of Transition Metal Nitrate Hydrates by Poly(vinylidene difluoride) // *Polymers*. 2021. V. 13, article 3112, pp. 1–12.
22. Melnikov P., Nascimento V.A., Consolo L.Z.Z., Silva A.F. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO₃)₃·6H₂O and modeling of intermediate oxynitrates // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2013. V. 111. P. 115–119.
23. Shiota K., Matsunaga H., Miyake A. Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper(II) nitrate mixtures // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2015. V. 121. P. 281–286.
24. Izato Y., Shiota K., Satoh K., Satoh T., Yahata Y., Miyake A. Analyses of the thermal characteristics and gaseous products of guanidine nitrate/basic copper nitrate mixtures using calorimetry with high resolution mass spectrometry // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. V. 151, article 104918, pp. 1–7.
25. Mansour S.A.A. Thermoanalytical investigations of the decomposition course of copper oxy-salts. II. Copper (II) nitrate trihydrate // *Journal of Thermal Analysis*. 1995. V. 45. N 6. P. 1381–1392.
26. Oh B.-H., Lee S.-J. Control of particle morphology and size of yttria powder prepared by hydro(solvo)thermal synthesis // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022. V. 59. P. 436–443.
27. Devi L.V., Selvalakshmi T., Sellaian S., Kumar P.S.M., Sankar S. Combustion derived Y doped CuO nanoparticle: its structural, morphological and optical properties // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V. 29. P. 9387–9396.
28. Гирцова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Спектральные свойства наноструктурированных композиционных стекломатериалов, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 619–631. [Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. Spectral properties of nanostructured composite glass materials activated by yttrium in the presence of copper or bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N 6. P. 625–634].
29. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.
30. Husung R.D., Doremus R.H. The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *Journal of Materials Research*. 1990. V. 5. N 10. P. 2209–2217.
31. Saad E.A., ElBatal F.H., Fayad A.M., Moustafa F.A. Infrared Absorption Spectra of Some Na-Borosilicate Glasses Containing AgBr and Cu₂O (Photochromic Glasses) in Addition to One of Transition Metal Oxide // *Silicon*. 2011. V. 3. P. 85–95.
32. Efimov A.M., Pogareva V.G., Shashkin A.V. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 332. P. 93–114.

33. *Ellerbrock R., Stein M., Schalle J.* Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR // *Scientific Reports*. 2022. V. 12, article 11708. pp. 1–8.
34. *Hubert M., Faber A.J.* On the structural role of boron in borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V. 55. N 3. P. 136–158.
35. *Haritha A.H., Rao R.R.* Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // *Ceramics International*. 2019. V. 45. N 18. P. 24957–24964.
36. *Prnová A., Domanická A., Klement R., Kraxner J., Polovka M., Pentrák M., Galusek D., Šimurka P., Kozánková J.* Er- and Nd-doped yttrium aluminosilicate glasses: Preparation and characterization // *Optical Materials*. 2011. V. 33. N 12. P. 1872–1878.
37. *Luna-López J.A., Carrillo-López J., Aceves-Mijares M., Morales-Sánchez A., Falcony C.* FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films // *Superficies y Vacío*. 2009. V. 22. N 1. P. 11–14.
38. *Karthik A.D., Geetha K.* Synthesis of Copper Precursor, Copper and its oxide Nanoparticles by Green Chemical Reduction Method and its Antimicrobial Activity // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2013. V. 3. N 5. P. 016–021.
39. *Arzeian J.M., Hogarth C.A.* Some structural, electrical and optical properties of copper phosphate glasses containing the rare-earth europium // *Journal of Materials Science*. 1991. V. 26. N 19. P. 5353–5366.
40. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. N 2, article e2598. pp. 1–12.
41. *Rao M.P., Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Asiri A.M., Sivashanmugam P., Anandan S.* Simple and low-cost synthesis of CuO nanosheets for visible-light-driven photocatalytic degradation of textile dyes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. N 2. P. 2003–2010.
42. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshner C.E., Youngman R., Day D.E.* Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
43. *Anusuya M., Nagaveni A., Jayanthi E., Leelavathi H., Yogeswari B., Poonkodi K., Vimaladevi K., Prabhu V., Pillai M.V.* Green-synthesized flattened rice-shaped CuO and metal doped CuO nanoparticles using *Bauhinia racemosa* Lam. leaves extract and their photocatalytic and biological applications // *Inorganic Chemistry Communications*. 2024. V. 162, article 112289, pp. 1–14.
44. *Liu T., Xu W., Bai X., Song H.* Tunable silica shell and its modification on photoluminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111, article 064312. pp. 1–8.
45. *Rachna, Aghamkar P.* Morphological and optical investigation of $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ powder by wet chemical process // *Optical Materials*. 2013. V. 36. N 2. P. 337–341.
46. *Borgohain K., Singh J.B., Rao M.V.R., Shripathi T., Mahamuni S.* Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Physical Review B*. 2000. V. 61. N 16. P. 11093–11096.
47. *Jamila G.S., Sajjad S., Leghari S.A.K., Mahmood T.* Role of nitrogen doped carbon quantum dots on CuO nano-leaves as solar induced photo catalyst // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 138, article 109233.
48. *Yu M., Lin J., Fang J.* Silica Spheres Coated with $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ Layers via Sol-Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical Core-Shell Phosphors // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1783–1791.
49. *Gavrillko T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T.* Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N 1. P. 23–32.

50. Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F., Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. N 3. P. 742–748.
51. Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared Spectra of a Water-Containing Glass // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 481–485.
52. Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. V. 203. P. 19–26.
53. Bae B.-S., Weinberg M.C. Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. V. 168. N 3. P. 223–231.
54. Кирютенко В.М., Киселев А.В., Лыгин В.И., Шепалин К.Л. Исследование свойств поверхности пористого стекла методом инфракрасной спектроскопии // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1584–1588.
55. Bauer U., Behrens H., Fechtelkord M., Reinsch S., Deubener J. Water- and boron speciation in hydrous soda-lime-borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. V. 423–424. P. 58–67.
56. Schmidt B.C. Effect of boron on the water speciation in (alumino)silicate melts and glasses // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. N 24. P. 5013–5025.
57. Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // American Mineralogist. 1998. V. 83. N 7-8. P. 823–834.
58. Stefan R., Culea E., Pascuta P. The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. N 4. P. 839–846.
59. Möncke D., Ehrhart D. Charge transfer transitions in glasses - Attempt of a systematic review // Optical Materials: X. 2021. V. 12, article 100092, pp. 1–18.
60. Rachna, Aghamkar P. Morphological and optical investigation of $Y_2O_3:SiO_2$ powder by wet chemical process // Optical Materials. 2013. V. 36. P. 337–341.
61. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // Phys. Stat. Sol. B. 1994. V. 186. N 3. P. 185–198.
62. Зацепин А.Ф. Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2 // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1104–1114. (Engl. Transl.: Zaitsepin A.F. Statics and dynamics of excited states of oxygen-deficient centers in SiO_2 // Physics of the Solid State. 2010. Vol. 52. N 6. P. 1176–1187.)
63. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. Вып. 1. С. 5–9. (Engl. Transl.: Solomonov V.I., Osipov V.V., Shitov V.A., Luk'yashin K.E., Bubnova A.S. Intrinsic Luminescence Centers in Yttrium–Aluminum Garnet and Yttrium Oxide Ceramics // Optics and Spectroscopy. 2020. V. 128. N 1. P. 1–5.)
64. Chand P., Gaur A., Kumar A. Structural, optical and ferroelectric behavior of CuO nanostructures synthesized at different pH values // Superlattices and Microstructures. 2013. V. 60. P. 129–138.
65. Осипов В.В., Расулева А.В., Соломонов В.И. Люминесценция оксида иттрия // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584. (Engl. Transl.: Osipov V.V., Rasuleva A.V., Solomonov V.I. Luminescence of Pure Yttria // Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. N 4. P. 524–530.)
66. Toboonsung B., Singjai P. Formation of CuO nanorods and their bundles by an electrochemical dissolution and deposition process // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. N 10. P. 4132–4137.
67. López J.A., López J.C., Valerdi D.E.V., Salgado G.G., Díaz-Becerril T., Pedraza A.P., Gracia F.J.F. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO_x films // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. N 1, article 604, pp. 1–10.

-
68. *Gong-Ru L., Chung-Jung L., Chi-Kuan L., Li-Jen C., Yu-Lun C.* Oxygen defect and Si nano-crystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO₂ // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 97, article 094306, pp. 1–8.
 69. *Zyubin A.S., Glinka Y.D., Mebel A.M., Lin S.H., Hwang L.P., Chen Y.T.* Red and near-infrared photoluminescence from silica-based nanoscale materials: Experimental investigation and quantum-chemical modeling // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 116. N 1. P. 281–294.
 70. *Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J.* Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system // *Journal of Phase Equilibria*. 1994. V. 15. N 5. P. 483–499.
 71. *Scarlat O., Zaharescu M.* Thermal studies in CuO–Cu₂O–SnO₂ system at two oxygen pressures, as observed by DTA/TG experiments // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. V. 68. P. 851–860.

УДК 544.032.2 : 549.674.3 : 544.6.018.4

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ С ГИДРОФОСФАТОМ КАЛИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2024 г. Дабига О. Н.^{1,*}, Солобоева Т. П.², Калинина М. В.¹, Шилова О. А.¹

¹ Филиал федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» –
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

² Иркутский государственный университет путей сообщения,
Россия, 664074, Иркутск, ул. Чернышевского, 15
e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.24 г.

После доработки 31.07.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Проведена механохимическая активация ударно-сдвигового типа воздушно-сухих смесей клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород совместно с 25, 33, 50 мас. % тригидратом гидрофосфата калия. Исследована структура, фазовый, элементный, гранулометрический состав, морфология и физические свойства порошков методами инфракрасной спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии, ситового анализа, растровой электронной микроскопии, гравиметрии, воздухопроницаемости. Измерена электропроводность таблетированных образцов в температурном диапазоне от 25 до 580 °С. Установлено, что электропроводность клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащей 50 мас. % 3-водного гидрофосфата калия, подверженной ударно-сдвиговому воздействию с поглощением дозы механической энергии 5.04 кДж/г, равна $7.06 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 560 °С. Показано, что механохимическая активация цеолита совместно с кристаллогидратом гидрофосфата калия способствует эффективному повышению проводимости и является перспективным методом для получения твердых электролитов.

Ключевые слова: цеолиты, клиноптилолит, стильбит, механохимическая активация, электропроводность гидрофосфат калия

DOI: 10.31857/S0132665124050043, **EDN:** NSQNRF

ВВЕДЕНИЕ

Недорогие и экологически чистые мезопористые цеолиты представляют интерес в областях сорбции и катализа [1–4], а также как матрица для получения химического сенсора [5], композитного электрода [6], твердых электролитов [7, 8] литий-ионообменной мембраны с высокой ионной проводимостью – $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [9, 10]. Цеолиты относятся к диэлектрикам [11], однако в микропорах

клиноптилолита имеются электрические поля порядка 9–10 В/см, под действием которых молекулы воды диссоциируют на ионы [12]. Генерируемые протоны [12] и гидратированные внекаркасные катионы [13] могут образовывать электрический ток, а проводимость частично и полностью гидратированного клиноптилолита составляет $3 \cdot 10^{-7}$ и $(1-2) \cdot 10^{-3}$ См·м⁻¹ соответственно [14]. Кристаллы природного цеолита способны быстро изменять электропроводность своей внешней поверхности под воздействием водяного пара [5, 15], а одновалентные ионы-гости (Li^+ , Na^+ , K^+) – легко входить в каналы и полости клиноптилолитового каркаса [16] и влиять на свойства протонной проводимости [12, 15]. Молекулы воды играют значимую роль в взаимодействиях, включая формирование сети Н-связей и каналов переноса протонов [15].

Кислые соли щелочных металлов обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур и перспективны как наполнители для цеолитов [17]. В фосфатированных цеолитах движущей силой физико-химических изменений: уменьшения числа кислотных центров и отрицательного заряда каркаса, улучшения гидротермальной стабильности, изменения каталитической селективности, является притяжение между фосфором и алюминием [18]. Следовательно, тригидрат гидрофосфата калия интересен в качестве вещества-«гостя». Наночастицы такого вещества можно внедрять в поры цеолитной матрицы-«хозяина» по методу В.Н. Богомолова [19]. Это может приводить к резкому изменению транспортных и электрических свойств ионов соли в области контакта «ионная соль–цеолит». Так, диспергирование сегнетовой соли в полостях цеолита NaA вызывает низкотемпературный сдвиг точки Кюри относительно температуры верхнего фазового перехода в объемном сегнетоэлектрике [20]. Механохимический синтез, обеспечивающий изменение подвижности элементов твердого тела, дефектообразование и аморфизацию, оптимизацию процессов микро- и нанопереработки цеолитов [21], используют для получения композитов на основе клиноптилолита и гидроксиапатита [22], магнетита [23], гидрофосфата натрия / аммония [24]. Применение для введения соли механохимического способа ударно-истирающего типа [25] позволит повысить дефектность и концентрацию активных центров, диффузию ионов и активировать другие физико-химические процессы, природа которых сложна и недостаточно изучена.

Цель настоящего исследования: изучение физико-химических процессов, протекающих при механохимической активации высококремнистых клиноптилолитовых пород совместно с тригидратом гидрофосфата калия и обеспечивающих их высокие электрофизические свойства.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Высококремнистые клиноптилолит-стильбитовую (I) и клиноптилолитовую (II) породы Холинского и Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край, Россия), соответственно, предварительно измельчали с помощью дробилки, а калий фосфорнокислый двузамещенный триводный (с) квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 2493) использовали без дополнительной обработки. ИК-спектр $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ν, см⁻¹: 3379; 3233 (H_2O); 2970; 2837 (H_2O , РО-Н); 2266; 1724 (ОН связ. с Р); 1632 (H_2O); 1217 (Р=О при Н-связи); 1117; 1067; 995; 955 ($\text{O}_3\text{PO}\Phi$); 874 (PO_4^{3-}); 793; 621 (H_2O); 521 (О-Р-О) (с). Электропроводность $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ после механической обработки в вибрационном истирателе ИВС-4 (массовое соотношение цилиндрического стального размольного тела к соли равно 100 : 1; мощность

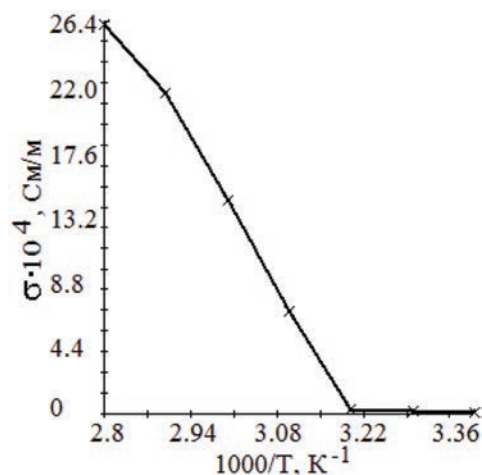


Рис. 1. Зависимость электропроводности таблетированного калия фосфорнокислого двузамещенного триводного от обратной температуры (тераомметр Е6-13А; $I = \text{const}$; $U = 100 \text{ В}$; $t = 25\text{--}80^\circ \text{C}$; влажность воздуха 26%, измерительные электроды — алюминиевый, графитовый; охранный — медный, токопроводящий клей Контактол, режим нагрева).

0.55 кВт; 1500 об/мин; частота 23.4 Гц; 1 мин) таблетированного с помощью автоматического пресса для получения порошковых таблеток (в комплекте с EDXRF Spectrometer WEPER XRF2501, $F = 2 \text{ кН}$; время выдержки 3 с) в интервале температур от 25 до 80°C составляет от $\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$ до $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$ (рис. 1) соответственно.

Модифицированные образцы получали из воздушно-сухой смеси фракций природных цеолитов (с размером частиц $r \leq 0.5 \text{ мм}$) и кислой соли в соотношении 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 мас. ч. в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 (мощность 1.5 кВт, частота 23.4 Гц; энергонапряженность 12 Вт/г, стальная размольная гарнитура; соотношение размольные тела : минеральная проба составляло 32 : 1), а время механического воздействия ударно-истирающего типа составляло 3, 5, 7 мин, что соответствует дозе подведенной энергии [24] равной 2.16, 3.60 и 5.04 кДж/г соответственно.

Маркировка полученных тонкодисперсных порошковых образцов на основе природных цеолитов и калия фосфорнокислого двузамещенного триводного приведена в табл. 1.

Морфологию и элементный состав образцов изучали с помощью аналитического комплекса РЭМ JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа — энергодисперсионного рентгеновского спектрометра модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания).

ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье-спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на таблетках с КВт. Отношение интенсивностей полос поглощения рассчитывали, измеряя их длину до базовой линии.

Термическую устойчивость образцов исследовали с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 (фирма NETZSCH, Германия) в температурной области от 30 до 900°C в платиновых тиглях в динамической атмосфере аргона со скоростью нагрева 10°C/мин . Кажущуюся энергию активации (E_a) уравнения Аррениуса процесса дегидратации в интервале температур от 50 до 150°C вычисляли с использованием программы Excel 2007, исходя из термогравиметрических данных по методике, описанной в работе [24].

Гранулометрический состав образцов и насыпную плотность изучали ситовым и гравиметрическим методом, соответственно, используя лабораторные весы SHIMADZU AX 200. Пористость слоя цеолитных порошков ($\epsilon_{\text{сл}}$) вычисляли по уравнению:

$$\varepsilon_{\text{сл}} = \left[1 - \left(\frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{и}}} \right) \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная (гравиметрическая) плотность, г/см³; $\rho_{\text{и}}$ – истинная (пикнометрическая) плотность, г/см³, рабочая жидкость – керосин ТС-1 (ГОСТ 10227-2013).

Удельную поверхность образцов измеряли методом воздухопроницаемости с помощью прибора Товарова (Т-3).

Рентгенофазовый анализ выполняли методом порошка на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_{α} -излучении ($U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, угловой диапазон от 3 до 55° 2θ , скорость сканирования 1°/мин, Ni – фильтр). Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы дифракционных данных PDF-2 2007 г. Полуколичественные соотношения минералов рассчитаны по порошковым рентгенограммам методом корундовых чисел [28]. Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) определяли по формуле:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\Sigma I / I_0}{\Sigma (I / I_0)_s}, \quad (2)$$

где $\Sigma I / I_0$ и $(\Sigma I / I_0)_s$ – суммы относительных интенсивностей трех базовых дифракционных отражений клиноптилолита в области $2\theta = 22 - 26^\circ$ для исследуемых и эталонных образцов - механоактивированных без соли цеолитов (I5; I7; II5; II7). При наложении двух рефлексов, относительную интенсивность клиноптилолитовой фазы рассчитывали с учетом ее массового содержания в образцах.

Таблетированные образцы диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм получали в цилиндрической стальной пресс-форме при 25 °С и давлении 20 кН на прессе

Таблица 1. Маркировка, состав и условия получения модифицированных цеолитных образцов

Образцы	Породы	Содержание $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мас. %	Время, мин / доза энергии, кДж/г	Образцы	Породы	Содержание $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мас. %	Время, мин / доза энергии, кДж/г
I3	Клиноптилолит-стильбитовая	0	3 / 2.16	II3	Клиноптилолитовая	0	3 / 2.16
I5			5 / 3.60	II5			5 / 3.60
I7			7 / 5.04	II7			7 / 5.04
Ic25-3		25	3 / 2.16	IIc25-3		25	3 / 2.16
Ic25-5			5 / 3.60	IIc25-5			5 / 3.60
Ic25-7			7 / 5.04	IIc25-7			7 / 5.04
Ic33-3		33	3 / 2.16	IIc33-3		33	3 / 2.16
Ic33-5			5 / 3.60	IIc33-5			5 / 3.60
Ic33-7			7 / 5.04	IIc33-7			7 / 5.04
Ic50-3		50	3 / 2.16	IIc50-3		50	3 / 2.16
Ic50-5			5 / 3.60	IIc50-5			5 / 3.60
Ic50-7			7 / 5.04	IIc50-7			7 / 5.04

МС-500. Адсорбированную влагу из цеолитных образцов предварительно не удаляли во избежание снижения их электропроводности и сорбции газов из атмосферы [11]. Объемную проводимость измеряли в воздушной среде при влажности 26% по трехэлектродной схеме (измерительные электроды – алюминиевый, графитовый; охранный – медный, токопроводящий клей Контактол) тераомметром Е6-13А в режиме нагрева и постоянного тока с рабочим напряжением 100 В в интервале температур 25–100 °С с погрешностью 5% [24].

Энергию активации проводимости ($E_{\text{акт}}$, эВ) рассчитывали по тангенсу угла наклона линейной зависимости натурального логарифма электропроводности от обратной температуры.

Электрическое сопротивление таблетированных минеральных образцов в температурном интервале 340–580 °С измеряли на установке «Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокристаллической керамики и наноразмерных пленок» с помощью двухконтактной схемы [26] при постоянном токе в воздушной среде. Контактные серебряные электроды получали на торцевых поверхностях таблеток путем вжигания серебряной проводящей пасты. Для выгорания органических компонентов образцы после высушивания медленно нагревали до температуры 600 °С и выдерживали 60 мин, после чего медленно охлаждали. Однако не все модифицированные гидрофосфатом калия таблетированные образцы имели достаточную механическую прочность после этой процедуры, поэтому измерения в высокотемпературной области выполнены только для отдельных образцов – Ic50-7; Ic25-3; Ic25-5; Ic25-3.

Характеристики механоактивированных и наполненных тригидратом гидрофосфата калия клиноптилолитовых пород сравнивали с таковыми для механоактивированных в равных условиях клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород. ИКС, ν , см^{-1} : 3624 / 3621 / 3622 (ОН); 1630 / 1632 / 1632 (H_2O); 1163 / 1148 / 1161; 1049 / 1051 / 1051 (Si-O-Si); 791 / 791 / 791 (Si-O); 600 / 596 / 596 (Al, Si-O₄); 469 / 467 / 467 (Si(Al)O₄) (I3 / I5 / I7); 3619 / 3622 / 3621 (ОН); - / 3453 / -; 1632 / 1632 / 1632 (H_2O); 1429 / 1431 / 1445 (CO_3^{2-}); 1204 / 1167 / 1173; 1051 / 1051 / 1051 (SiOSi); 787 / 785 / 785 (Si-O); 602 / 602 / 602 (Al, Si-O₄); 461 / 461 / 461 (Si(Al)O₄) (II3 / II5 / II7).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальное повышение температуры, наблюдающееся при механическом воздействии ударно-сдвигового типа на воздушно-сухие клиноптилолитовые породы стимулирует десорбцию воды во внутрипоровом пространстве цеолитов. Это объясняет наблюдающееся при увеличении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г уменьшение влажности на 9.1 и 8.5% клиноптилолит-стильбитовых (I3, I7) и клиноптилолитовых образцов (II3, II7), соответственно (табл. 2). Увеличение дозы механической энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г приводит к изменению внутрикристаллического объема минерала, переходу связанной (кристаллогидратной) воды в сорбционную, увеличению содержания влаги (W, %) во всех исследуемых модифицированных солью образцах. Различия в фазовом составе и наличие стильбита обуславливают более высокие значения гигроскопичности образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (табл. 1). Уменьшение содержания соли от 50 до 25 мас. % в модифицированных образцах приводит к повышению гигроскопичности, за исключением образцов клиноптилолитовой породы с гидрофосфатом калия со временем механохимического воздействия 5 и 7 мин.

Таблица 2. Физические свойства модифицированных цеолитных образцов

Образ- цы	ρ_n , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$e_{сл}$, %	W, %	$S_{уд}$, см ² /г	Образ- цы	ρ_n , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$e_{сл}$, %	W, %	$S_{уд}$, см ² /г
I3	1.06	2.13	56	4.4	1820 < S* < 25410	II3	0.92	2.26	52	4.7	1450 < S* < 23010
I5	0.95	2.33	55	4.1		II5	0.87	2.25	49	4.5	
I7	1.07	2.44	62	4.0		II7	0.90	2.21	50	4.3	
Ic25-3	1.12	2.04	56	2.6	4420	IIc25-3	1.19	2.07	59	3.8	5480
Ic25-5	0.94	2.13	50	4.0	9520	IIc25-5	0.99	2.15	53	4.0	13740
Ic25-7	0.91	2.05	46	4.1	12660	IIc25-7	0.91	2.12	48	4.2	17770
Ic33-3	1.30	2.04	62	3.9	1460	IIc33-3	1.19	1.96	57	3.2	1150
Ic33-5	1.23	2.10	61	3.9	5690	IIc33-5	0.88	2.44	53	3.4	11540
Ic33-7	1.18	2.13	60	4.3	8140	IIc33-7	0.92	2.06	47	3.4	8960
Ic50-3	0.88	2.33	51	2.1	4720	IIc50-3	0.86	2.19	47	3.5	7960
Ic50-5	0.81	2.59	52	3.4	6610	IIc50-5	1.19	2.25	63	4.4	6740
Ic50-7	0.75	2.45	46	3.5	4870	IIc50-7	0.68	2.29	36	4.5	7190

Примечание. * Указаны значения удельной поверхности исходных и механоактивированных в виброистирателе ИВЧ-3 в течение 10 мин клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород.

При увеличении подведенной дозы механической энергии на 2.88 кДж/г насыпная плотность образцов уменьшается на величину от 9 до 23%, а истинная плотность — незначительно увеличивается (1–5%). При повышении содержания соли на 25 мас. % насыпная плотность понижается на величину от 14 до 28%, кроме клиноптилолитовой породы с гидрофосфатом калия, подвергнутых механохимической активации в течение 5 мин. Такие изменения объясняются образованием аморфной фазы вследствие механохимического воздействия. Выявлено, что наименьшие значения насыпной плотности имеют модифицированные гидрофосфатом калия цеолитные порошки Ic50-7, IIc50-7. Снижение пористости слоя порошка при повышении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г составляет величину от 3 до 23%, а удельная поверхность повышается в ~ 3–8 раз, исключая образцы с эквивалентным соотношением цеолит : соль. Уменьшение удельной поверхности при фосфатировании (Ic50-7; IIc50-5; IIc50-7) может быть обусловлено частичной закупоркой каналов частицами фосфора и агрегацией частиц цеолита [18].

Измельчение твердых веществ в ударно-истирающем режиме способствует не только аморфизации кристаллов и накоплению дефектов в структуре, но и фазовым превращениям. Рентгеновские дифрактограммы механоактивированных (I5, I7, II5, II7) и механохимически модифицированных гидрофосфатом калия клиноптилолитовых пород (Ic50-7, Ic25-7, IIc25-5, IIc50-7, IIc25-7, IIc50-5) приведены на рисунке 2. Слабые интенсивности рефлексов ($I = 113\text{--}158$ имп/с), а также гало в области $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ убедительно свидетельствуют о структурном несовершенстве минералов и наличии в образцах рентгеноаморфной фазы. Следует отметить, что после механоактивации клиноптилолит-стильбитовых пород совместно с солью на дифрактограммах регистрируется высокотемпературная фаза кристобаллита, вместо примесной фазы кварца. Это согласуется с литературными

Таблица 3. Фазовый состав, межплоскостные расстояния (d) в области 2θ , ° = 22–26, относительные интенсивности (I/I_0) дифракционных максимумов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности ($k_{\text{отн}}$)

Образцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$k_{\text{отн}}$, %
I5	St; Cl; M; Q	3.976	3.786	3.431	420	129	385	100
Ic25-5	Cl; P; Q'	3.987	3.776	3.420	669	277	506	155
I7	St; Cl; M; Q	3.975	3.786	3.427	256	139	173	100
Ic25-7	Cl; P; Q'	3.989	3.778	3.458	729	261	298	227
Ic50-7	Cl; P; Q'	3.987	3.773	3.405	525	277	538	236
II5	Cl	3.971	3.780	3.419	1000	297	484	100
IIc50-5	P'; Cl	3.981	3.712	3.417	421	510	228	65
II7	Cl	3.982	—	3.434	1000	—	579	100
IIc25-7	Cl; P	3.982	3.809	3.428	1000	179	627	114
IIc50-7	Cl; P'	3.981	3.712	3.423	421	510	294	78

*Cl: [00-025-1349] $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, [00-013-0196] $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; St: [00-022-0518] $\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$; M: [00-019-0932] KAlSi_3O_8 ; Q: [01-085-0794] SiO_2 ; Q': [01-076-0939] SiO_2 ; P: [00-014-0299] $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$; P': [00-041-0414] $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

данными о возникновении высокотемпературной полиморфной модификации при механоактивационной диспергации кварцевого сырья [27] и указывает на полиморфный переход присутствующего кварца в кристобалит. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что гидратная вода в кристаллогидрате гидрофосфата калия уменьшилась с 3 до 1 и 2 молекул (табл. 3). Относительная степень кристалличности клиноптилолита повышается у образцов на основе модифицированных клиноптилолит-стильбитовых (Ic25-5, Ic25-7, Ic50-7, IIc25-7) и уменьшается — у образца с эквимассовым соотношением цеолит : соль, механоактивированным в течение 7 мин. Вместе с тем, на их рентгеновских дифрактограммах образцов механохимически модифицированной тригидратом гидрофосфата калия клиноптилолит-стильбитовой породы не наблюдаются рефлексы, принадлежащие стильбиту, что связано с переходом этого минерала из кристаллического в аморфное состояние. Рост проводимости может обеспечиваться разупорядочением структуры. Однако сохранение кристаллической структуры клиноптилолита — важный фактор для обеспечения возможности диффузии катионов щелочных металлов, а также необходимой механической прочности материала. Согласно проведенным расчетам, самая высокая относительная степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}} = 2.36$) наблюдается у образца Ic50-7.

ИК-спектры образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (Ic25-3; Ic25-5; Ic25-7), полученных вследствие механохимической активации смеси с содержанием 25 мас. % тригидрата гидрофосфата калия, имеют вид спектра «цеолитной матрицы», без полос поглощения в области от 2800 до 1700 см^{-1} (рис. 3), принадлежащих валентным и обертонам деформационных колебаний ОН-групп кислой соли. В области валентных колебаний ОН-групп молекул воды (3500–3400 см^{-1}) регистрируются полосы поглощения со смещающимися при увеличении дозы механической энергии максимумами. Количество полос поглощения в указанной области повышается до двух или трех для образцов

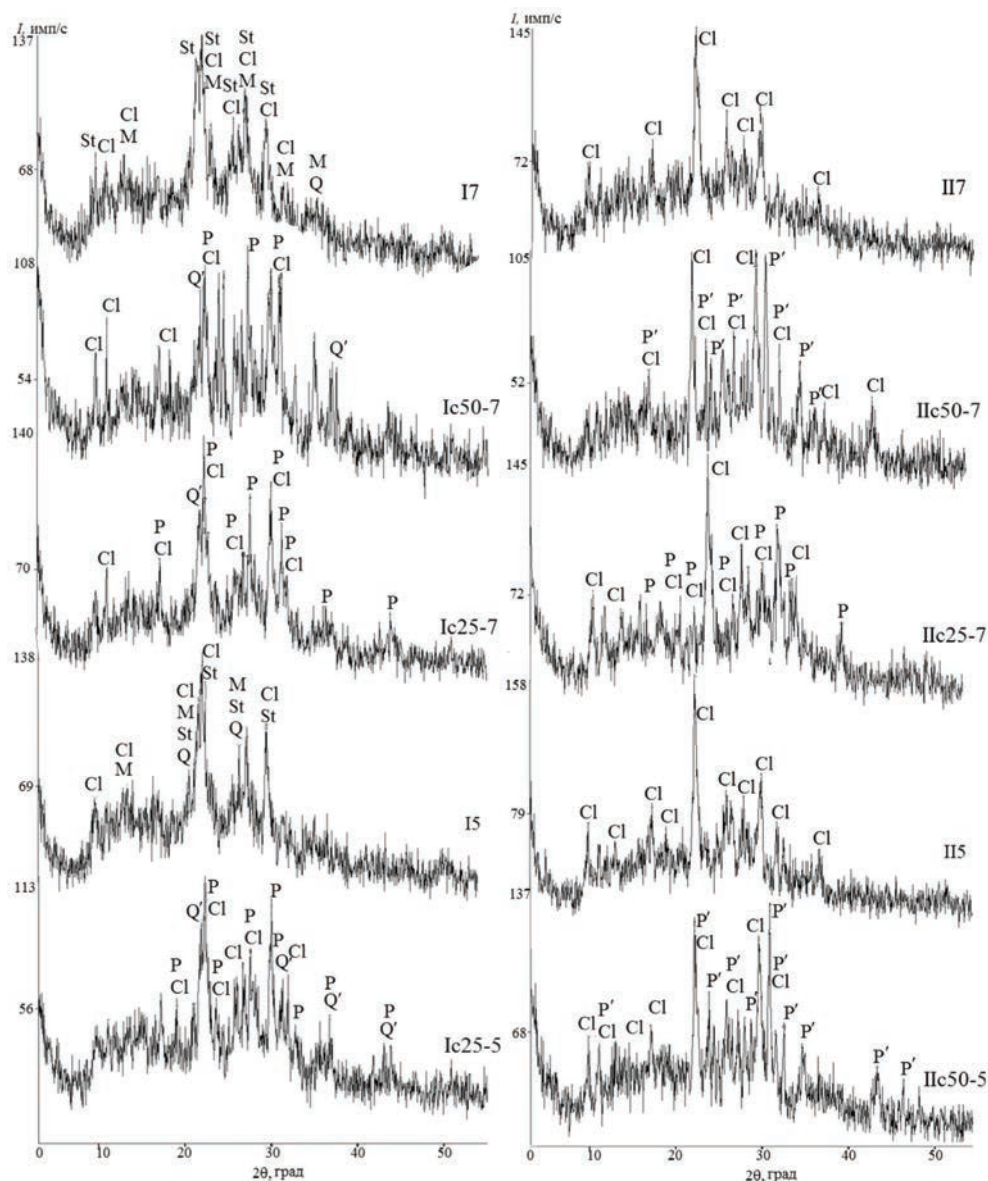


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 5, 7 – время механоактивации, мин; Cl – клиноптилолит; М – микроклин; Р – моногидрат гидрофосфата калия; Р' – дигидрат гидрофосфата калия; St – стильбит; Q – кварц; Q' – кристобалит.

с соотношением клиноптилолит-стильбитовая порода : соль равным 2 : 1 (Ic33-3; Ic33-5; Ic33-7), что свидетельствует о наличии нескольких гидратных форм с различной энергией. В ИК-спектрах образцов с эквивалентным соотношением клиноптилолит-стильбитовой матрицы и модификатора (Ic50-3; Ic50-5; Ic50-7) регистрируются широкие полосы поглощения с тремя максимумами, положения которых чувствительны ко времени механического ударно-сдвигового воздействия.

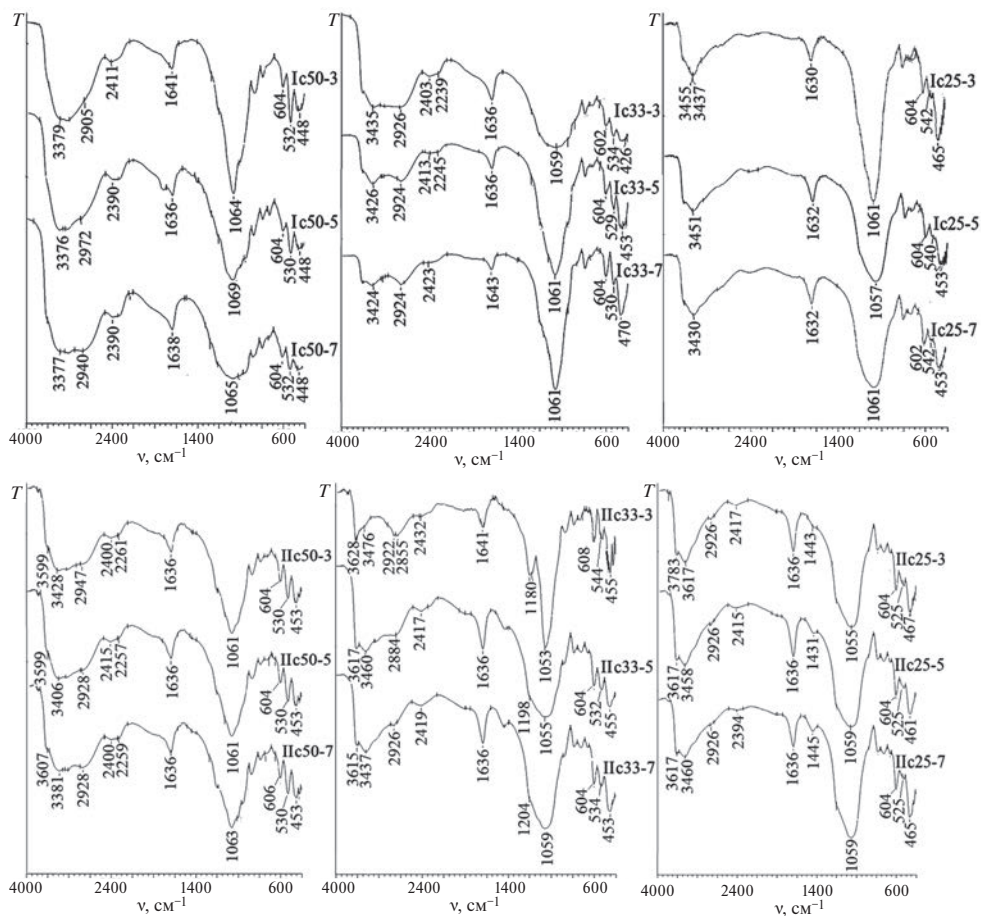


Рис. 3. Инфракрасные спектры образцов: I, II — клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с — гидрофосфат калия тригидрат; 25, 33, 50 — содержание соли, мас. %; 3, 5, 7 — время механоактивации, мин.

Полоса поглощения деформационных колебаний молекул воды при $1630\text{--}1641\text{ см}^{-1}$ также незначительно смещается при увеличении содержания соли, дозы подведенной энергии. Выявлено смещения на инфракрасных спектрах полос поглощения валентных колебаний ОН-групп цеолита ($3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний групп Р=О при водородных связях (1200 см^{-1}).

ИК-спектры образцов, полученных на основе клиноптилолитовой породы (II) имеют полосы поглощения ОН-групп минерала с максимумами в области $3783\text{--}3599\text{ см}^{-1}$ и по три или четыре полосы поглощения гидратов в области $3476\text{--}2257\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным и обертонам деформационных колебаний ОН-групп (рис. 2). Полосы поглощения деформационных колебаний молекул воды во всех случаях, за исключением ИК-спектра образца Пс33-3, устойчивы к ударно-сдвиговому воздействию и увеличению содержания соли в составах и наблюдаются при 1636 см^{-1} . Однако имеет место смещение полос поглощения, что указывает на адсорбцию соли на активных центрах клиноптилолита ($\equiv\text{Si-OH}$) и образование водородных связей. Наличие поглощения в областях

Таблица 4. Смещения максимумов полос поглощения ($\Delta\nu$) в инфракрасных спектрах образцов и отношение интенсивностей (I_1/I_2) полос поглощения с максимумами при ~ 520 и ~ 450 см^{-1}

Об-разцы	$\Delta\nu$, см^{-1}		I_1/I_2	Об-разцы	$\Delta\nu$, см^{-1}		I_1/I_2
	3455 – 3376	470 – 448			3476 – 3379	467 – 453	
Ic25-3	3455 – 3379 = 58	465 – 469 = –4	0.5	IIc25-3	3439 – 3379 = 60	467 – 461 = 6	0.7
Ic33-3	3435 – 3379 = 56	426 – 469 = –43	0.9	IIc33-3	3476 – 3379 = 97	471 – 461 = 5	0.5
Ic50-3	3379 – 3379 = 0	469 – 469 = 0	1.3	IIc50-3	3428 – 3379 = 49	453 – 461 = –8	1.0
Ic25-5	3451 – 3379 = 72	453 – 467 = 14	0.6	IIc25-5	3458 – 3379 = 79	461 – 461 = 0	0.7
Ic33-5	3426 – 3379 = 47	453 – 467 = –14	0.7	IIc33-5	3460 – 3379 = 81	455 – 461 = –6	0.8
Ic50-5	3376 – 3379 = –3	448 – 467 = –19	1.2	IIc50-5	3406 – 3379 = 27	453 – 461 = –8	1.0
Ic25-7	3430 – 3379 = 51	465 – 467 = –2	0.6	IIc25-7	3460 – 3379 = 81	465 – 461 = 4	0.6
Ic33-7	3424 – 3379 = 45	469 – 467 = 2	0.5	IIc33-7	3437 – 3379 = 58	453 – 461 = –8	0.7
Ic50-7	3377 – 3379 = –2	448 – 467 = –19	1.0	IIc50-7	3381 – 3379 = 2	453 – 461 = –8	1.0

~ 1420 – 1460 и ~ 860 – 880 см^{-1} небольшой интенсивности свидетельствует о валентных и деформационных колебаниях связей С-О карбонатных примесных ионов. Полосы поглощения при 1055 – 1069 см^{-1} представляют собой наложение двух полос, принадлежащих валентным колебаниям групп $\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4$ клиноптилолита и аниона $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$. Следовательно, для оценки изменений структурного состояния подойдут полосы поглощения деформационных колебаний связей $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}_4$ и валентных колебаний Р-ОН в области 467 – 447 и 3500 – 3300 см^{-1} со стороны цеолитов и тригидрата гидрофосфата калия, соответственно. Смещения полос поглощения в сравнении с их положением в ИК-спектрах исходной соли и механоактивированных цеолитов (I3, I5, I7, II3, II5, II7) вычислены и сведены в табл. 7, а также приведено отношение интенсивностей полос поглощения с максимумами при 520 и 450 см^{-1} . Легко увидеть, что образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой породы с эквимассовым соотношением исходных компонентов имеют минимальные смещения полос поглощения (табл. 4) и наивысшие значения отношения интенсивностей I_1/I_2 . При этом высокие значения I_1/I_2 обусловлены наложением полос поглощения деформационных колебаний Р-О и $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}_4$. Максимальные значения смещений максимумов полос поглощения наблюдаются для образцов IIc33-3, Ic33-3. При этом с увеличением дозы подведенной энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г уменьшаются эти величины в 1.6 – 2.0 раз. Наблюдаемые изменения структурного состояния обуславливаются уменьшением размеров частиц, процессами аморфизации, сорбцией соли на активных цеолитных центрах.

Морфологию отдельных модифицированных тригидратом гидрофосфата калия образцов (Ic33-3, Ic33-7) в сравнении с механоактивированными без добавок

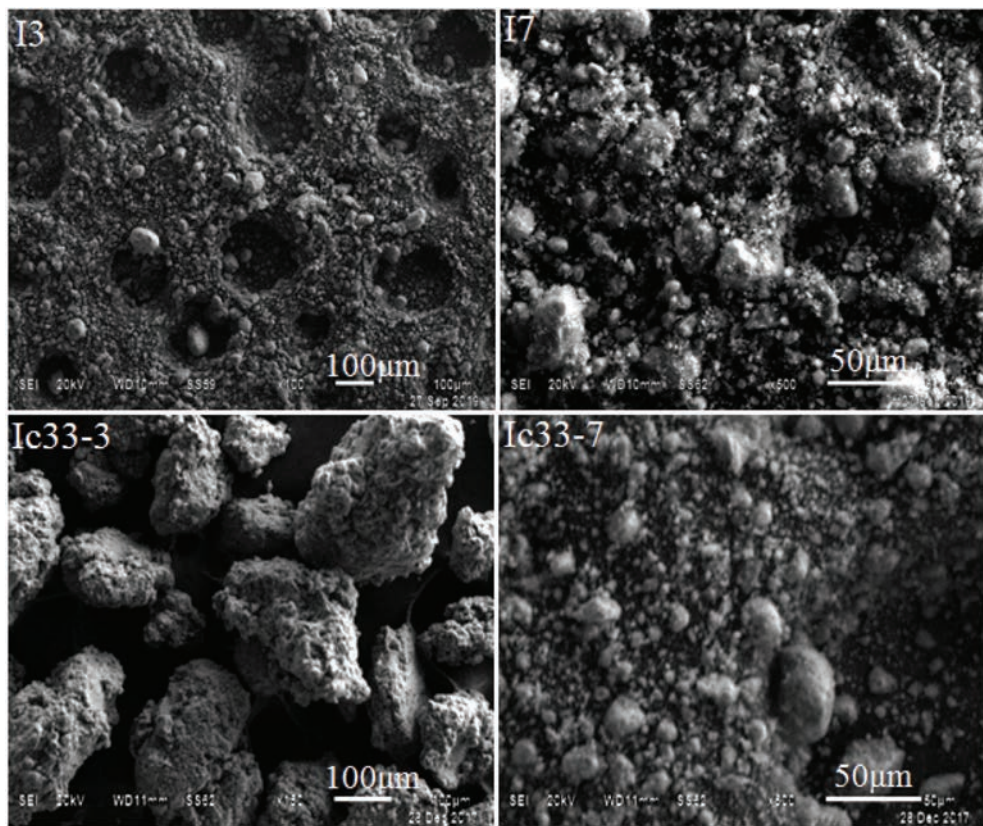


Рис. 4. СЭМ-изображения некоторых образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 33 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин.

цеолитами (I3, I7) изучили методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что образцы имеют сложный рельеф поверхности, образованный полидисперсными агрегатами частиц неизометрической формы (рис. 4). Выявлено, что подведенная доза механической энергии 2.16 кДж/г недостаточна для получения однородной фракции частиц, а после поглощения 5.04 кДж/г механической энергии наблюдается лучшая гомогенизация порошка, формирование квазисферических светлых агрегатов. Следовательно, после ударно-сдвигового механического воздействия в воздушной среде с дозой 2.16 кДж/г наблюдается агрегация частиц, а доза 5.04 кДж/г способствует возрастанию дисперсности агрегатов минеральных частиц. Полученные результаты согласуются с физическими характеристиками образцов Ic33-3 и Ic33-7 (табл. 2). Для механохимической активации, лучшего прессования, меньшей пористости модифицированных цеолитных порошков необходимо использовать дозу механической энергии 5.04 кДж/г.

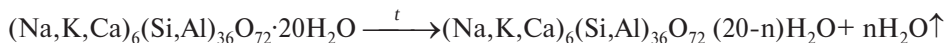
В табл. 5 приведены данные усредненного химического состава со стандартным отклонением, а также значения силикатного модуля. Результатами повышения дозы механической энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г являются перераспределение обменных катионов (K^+ , Ca^{2+} , Na^+), увеличение числа кислотных центров,

Таблица 5. Усредненный химический состав и силикатный модуль для некоторых образцов

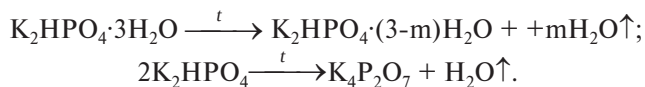
Компоненты	Среднее содержание основных компонентов в минеральных образцах, мас. %			
	I3	Ic33-3	I7	Ic33-7
SiO ₂	77.45 ± 10.41	52.16 ± 2.54	77.58 ± 7.29	45.12 ± 4.28
Al ₂ O ₃	13.24 ± 1.16	8.98 ± 0.26	13.93 ± 1.33	7.66 ± 0.28
Fe ₂ O ₃ общ	1.06 ± 0.31	0.76 ± 0.66	0.70 ± 0.13	1.02 ± 0.18
CaO	2.12 ± 0.86	1.27 ± 0.27	1.67 ± 0.31	1.29 ± 0.26
Na ₂ O	1.38 ± 0.41	1.53 ± 0.20	1.83 ± 0.30	1.63 ± 0.25
K ₂ O	4.74 ± 1.01	20.13 ± 2.63	1.63 ± 0.69	23.89 ± 4.05
P ₂ O ₅	—	15.17 ± 3.11	—	19.37 ± 1.43
M _c = Si/Al	9.93	9.85	9.45	10.00

изоморфные замещения Al на P в клиноптилолитовом каркасе, обуславливающие изменение силикатного модуля. При этом мольное отношение Si/Al уменьшается у механоактивированной без добавок клиноптилолит-стильбитовой породы и практически не увеличивается после модифицирования гидрофосфатом калия. Содержание оксида фосфора (V) увеличивается на 28% (Ic33-7), что согласуется с данными авторов [24]. Согласно полученным результатам (табл. 5), повышение дозы механической энергии приводит к увеличению концентрации обменных катионов, что будет способствовать увеличению проводимости.

Кривые дифференциально сканирующей калориметрии механоактивированных цеолитов (I3, I7, П3, П7) имеют широкие эндотермические эффекты в области 172–202 °С, обусловленные потерей сорбционной воды (рис. 5).



ДСК-кривые механоактивированных цеолитов с тригидратом гидрофосфата калия в эквимассовых соотношениях, имеют несколько эндозффектов. Они связаны с потерей сорбционной и гидратной воды (~ 143–152 °С), окончанием потери кристаллизационной воды и, возможно, разложением соли с образованием пирофосфата калия (~ 298–313 °С).



При дальнейшем повышении температуры, вероятно, постепенное расщепление пирофосфат-аниона с участием ОН-групп: $\text{P}_2\text{O}_4^{4-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

Первый эндотермический минимум на ДСК-кривых образцов Ic50-7 и П50с-7 отражает потерю воды организованной кристаллической структурой. ДСК-кривая образца Ic50-3 имеет ряд эндотермических эффектов при 53 °С – потеря гидратной воды кристаллогидратом гидрофосфата калия, при 98 °С – испарение свободной воды двух разных по энергии форм.

Плавные термогравиметрические кривые механоактивированных цеолитов подтверждают наличие в породе клиноптилолита (рис. 6). На ТГ-кривых модифицированных кислой солью образцов четко прослеживаются две и три ступени потери веса для клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород

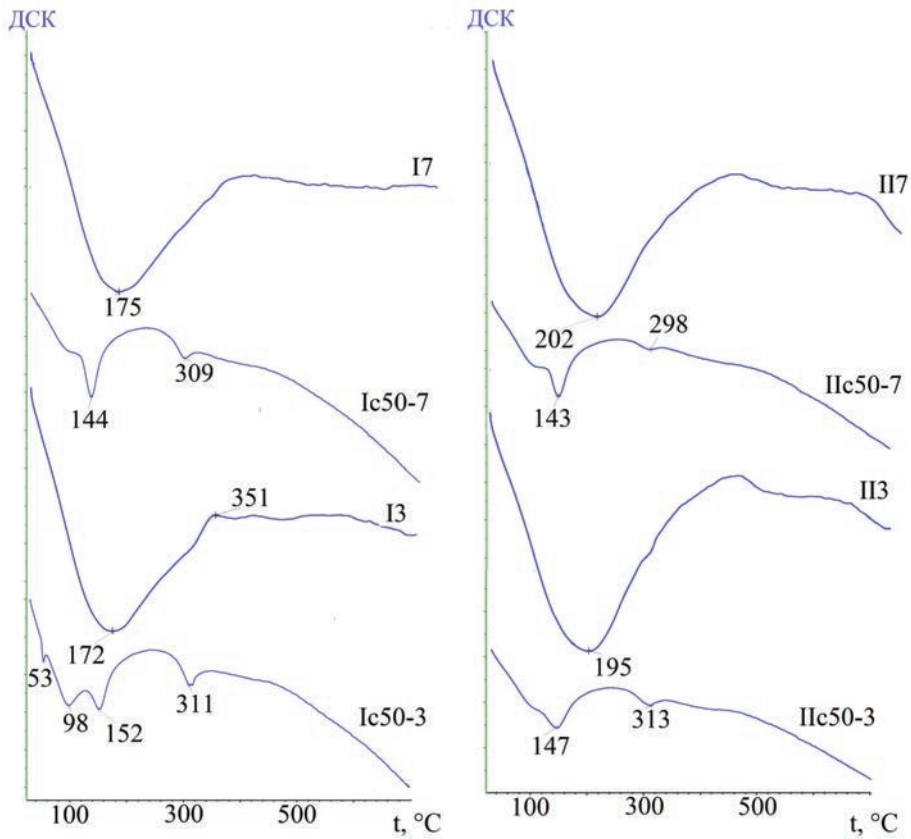


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии некоторых образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин.

Таблица 6. Минимумы ДТГ-кривых, потери массы образцов при 700 °С и кинетические параметры дегидратации клиноптилолита – кажущаяся энергия активации в уравнении Аррениуса в соответствии с некоторыми моделями второго порядка (F2), трехмерной диффузии Яндера (D3) и Бройдо

Образцы	ДТГ _{min} , °С	Dm ₇₀₀ , %	Модель F2		Модель D3		Бройдо	
			R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹	R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹	R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹
I3	150	7.68	0.9636	47.28	0.9388	100.03	0.9528	61.21
Ic50-3	93; 144; 307	9.95	0.9909	22.84	0.9774	36.62	0.9983	30.74
I7	155	8.33	0.9253	24.77	0.9886	58.11	0.9952	40.00
Ic50-7	110; 142; 309	8.39	0.9213	26.11	0.9955	51.33	0.9976	37.42
II3	165	10.86	0.9973	36.89	0.9961	85.08	0.9950	53.24
IIc50-3	140; 303	9.17	0.9279	22.91	0.9971	47.14	0.9978	35.14
II7	175	11.67	0.9785	28.42	0.9973	67.63	0.9967	44.57
IIc50-7	140; 293	9.92	0.9375	23.64	0.9994	45.02	0.9983	34.38

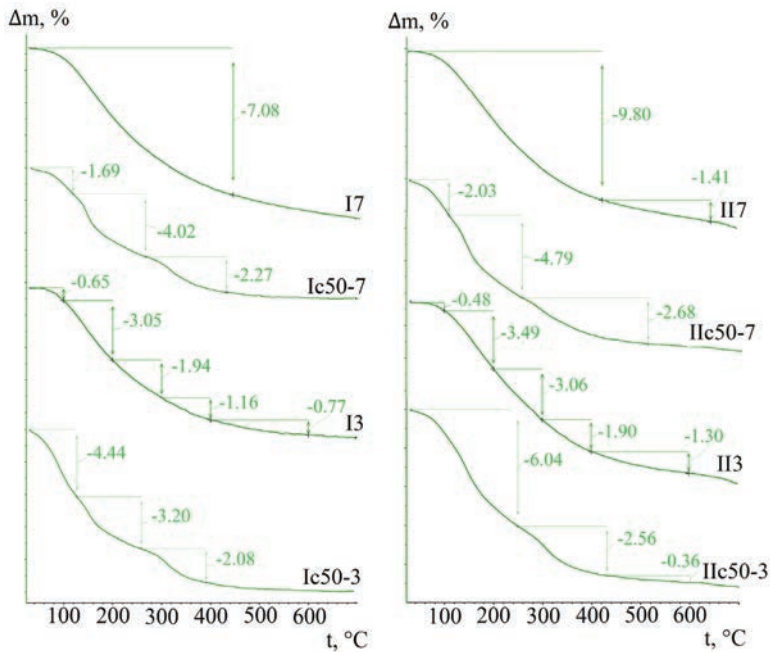


Рис. 6. Термогравиметрические кривые некоторых образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин.

Таблица 7. Гранулометрический состав, удельная электропроводность при разных температурах, коэффициент детерминации и энергии активации проводимости образцов

Об-разцы	Содержание фракций ми-кронных частиц, мас. %					Электропроводность при разных температурах ($^\circ\text{C}$): $\text{с} \cdot 10^6, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$			$E'_{\text{a}}, \text{эВ}$	R^2	$E''_{\text{a}}, \text{эВ}$
	≥ 630	320	140	80	≤ 71	25	100	560			
I-3	3.9	10	49.8	33.3	3	2.55	9.52	—	0.18	0.9310	—
I-5	1.5	5.1	65.9	26.2	1.3	3.71	13.50	—	0.17	0.9756	—
I-7	4.3	12.7	62.3	20	0.7	0.02	0.78	—	0.47	0.9727	—
Ic25-3	10	21.8	56.3	11	0.9	4.17	58.33	33651	0.35	0.9037	0.28
Ic25-5	21.3	20.7	44.6	12.7	0.7	5.29	84.71	20169	0.33	0.9045	0.31
Ic50-7	10.6	15.4	29.9	34.6	9.5	53.98	705.96	70596	0.34	0.8959	0.22
II-3	3.3	18.9	69.5	6.5	1.8	0.01	0.75	—	0.60	0.8913	—
II-5	3.5	6.4	76.3	10.2	3.6	0.08	6.41	—	0.63	0.9225	—
II-7	1.7	2.3	86.1	7	2.9	0.02	6.48	—	0.71	0.9827	—
IIc25-3	11.9	12.4	64.1	10.2	1.4	3.97	124.91	12986	0.44	0.9253	0.34
IIc25-5	7	18.1	66.5	7.2	1.2	3.65	58.98	—	0.35	0.9245	—
IIc50-7	0.3	0.3	21.4	64.7	13.3	5.69	108.29	—	0.39	0.9352	—

Примечание. E'_{a} и E''_{a} – энергия активации проводимости в температурных интервалах 25–100 и 380–560 $^\circ\text{C}$ соответственно; R^2 – коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln s = f(1/T)$.

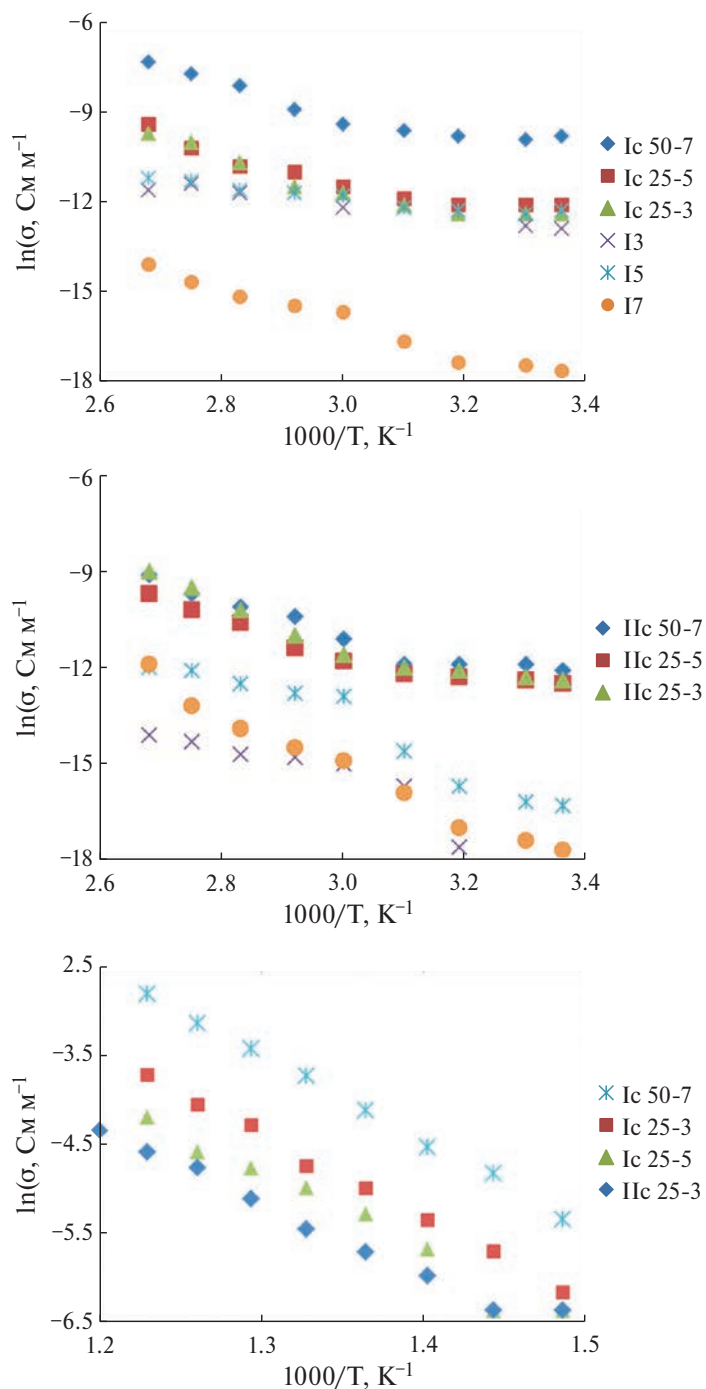


Рис. 7. Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для таблетированных образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 3, 5, 7 – время механоактивации, мин.

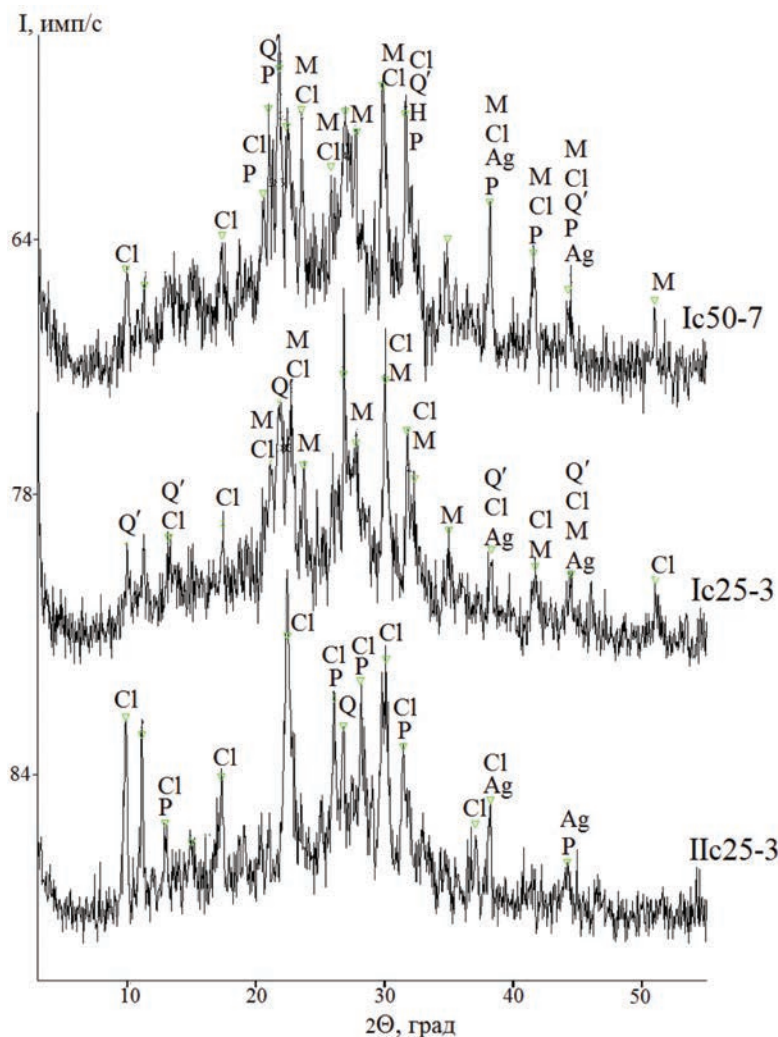


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов после вжигания серебряной пасты и измерения электропроводности при нагревании до 600 °С: I, П – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин; Ag – серебро; Cl – клиноптилолит; H – галит; M – ортоклаз; P – гидрофосфат калия; Q – кварц; Q' – кристобалит.

соответственно. Выявлено (табл. 6), что потеря веса при 700 °С у первых уменьшается на 15–16% (Пс50-3, Пс50-7), а у вторых – увеличивается на 30% (Ic50-3) и практически не изменяется (Ic50-7) по сравнению с аналогичными данными для механоактивированных без соли образцов.

Процесс дегидратации исследуемых образцов с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.92$) описывается формально-кинетическими уравнениями второго порядка реакции, трехмерной диффузии Яндера и Бройдо (табл. 6). Значения кажущейся энергии активации дегидратации для всех модифицированных гидратированным гидрофосфатом калия образцов по сравнению с такими же

Таблица 8. Фазовый состав, межплоскостные расстояния (d) в области 2θ , ° = 22–26, относительные интенсивности (I/I_0) дифракционных максимумов клиноптилолита в отдельных образцах после вжигания серебряной пасты и нагревания до 560 °C

Образцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$\Sigma I/I_0$
Ic25-3	M; Cl; Q'; Ag	3.921	—	—	130	—	—	130
Ic50-7	M; Cl'; Q'; P; H; Ag	3.967	3.788	3.396	295	255	338	888
Пс25-3	Cl'; P; Q; Ag	3.950	3.787	3.416	911	292	475	1678

*M: [01-075-1190] KAlSi_3O_8 ; Cl: [01-081-1995] $(\text{Na}_{0.28}\text{Ca}_{0.222})_4(\text{Ba}_{0.08}\text{K}_{0.42})_4(\text{Al}_{6.96}\text{Si}_{29.04}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{28.64}$; Cl': [01-089-7539] $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{2.44}\text{Ca}_{1.48})(\text{Al}_{6.59}\text{Si}_{29.41}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{28.64}$; Q: [01-085-0794] SiO_2 ; Q': [01-076-0939] SiO_2 ; P: [01-071-0839] $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$; H: [01-075-0306] NaCl ; Ag: [01-089-3722] Ag

данными для контрольных образцов (I3, I7, П3, П7), меньше на величину от 6 (Бройдо, Ic50-7) до 63 отн. % (D3, Ic50-3), кроме одного (+5 отн. %, F2, Ic50-7). Рассчитанные значения кинетических параметров процесса дегидратации согласуются с аналогичными данными для природных цеолитов, модифицированных таким же образом тригидратом гидрофосфата натрия [24].

Полифракционный состав некоторых модифицированных гидрофосфатом калия и механоактивированных цеолитных образцов и их электрофизические характеристики представлены в табл. 7. Выявлено, что увеличение времени механоактивационного воздействия приводит к повышению массовой доли высокодисперсных частиц. При соотношении исходных компонентов 1 : 1 более выражено смещение в сторону пылевидных частиц размером менее 71 мкм. Наивысшая электропроводность среди исследуемых образцов при 25 и 100 °C имеет Ic50-7. Зависимости удельной электропроводности отдельных механически прочных после вжигания серебряной пасты образцов от обратной температуры в аррениусовских координатах приведены на рис. 7. Коэффициенты детерминации и рассчитанные значения кажущейся энергии активации проводимости указаны в табл. 7. Величины энергий активации механоактивированных клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород составляют 0.17–0.47 и 0.60–0.71 эВ соответственно, а модифицированных тригидратом гидрофосфата калия цеолитов — 0.33–0.44 эВ, сравнимы с энергией активации дегидратации клиноптилолита (0.48 эВ) и согласуются с данными [11, 24]. Наивысшее значение удельной электропроводности и низкое значение энергии активации проводимости регистрируется у клиноптилолит-стильбитовой породы, модифицированной тригидратом гидрофосфата калия в массовом соотношении 1 : 1 после механохимической активации в воздушной среде с дозой энергии 5.04 кДж/г.

Рентгенограммы продуктов, полученных после измерений электропроводности образцов Ic50-7; Ic25-3; Пс25-3 при нагревании до 560 °C подтверждают сохранение клиноптилолитовых фаз, наличие кристобалита, серебра, гидрофосфата калия (рис. 8), а также разупорядочение структуры (табл. 8).

Полуколичественный рентгенофазовый анализ [28] образца Ic50-7 показал изменение его минералогического состава — ослабление в 1.5 раза интенсивности рефлексов кристаллической фазы клиноптилолита, появление рефлексов ортоклаза и неизменное содержание кристобалита. Благодаря неупорядоченной изотропной (аморфной) структуре сохраняется ее объемная непрерывность, что влияет на транспортные свойства ионов в таком материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород и калия гидрофосфата тригидрата в массовом соотношении 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1 в виброистирателе ИВЧ-3 при механическом воздействии ударно-сдвигового типа и подведенной дозе энергии 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г с дальнейшим прессованием при 25 °С получены таблетированные образцы с значениями удельной электропроводности порядка 10^{-6} См·м⁻¹. Установлено, что при повышении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г, в связи с процессом аморфизации, насыпная плотность и пористость слоя минеральных порошков снижаются на величину 9–23 и 3–23% соответственно. Удельная поверхность и гигроскопическая влажность модифицированных кислой солью цеолитов в этих условиях увеличиваются в ~ 1–8 и 1.1–1.7 раз, соответственно. Наличие гало в области $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ на рентгеновских дифрактограммах образцов и примесная фаза кристобалита подтверждают протекание аморфизации минералов и полиморфного превращения кварц-кристобалит. Рассчитано, что образец, полученный из эквивалентной смеси клиноптилолит-стильбитовой породы – тригидрат гидрофосфата калия с подведенной дозой механической энергии 5.04 кДж/г характеризуется наибольшей относительной степенью кристалличности клиноптилолита. Сдвиг полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп и групп Р=О при водородных связях подтверждают комплексобразование и адсорбцию ионов соли на силанольных центрах клиноптилолита. Выявлено, что применение дозы механической энергии 5.04 кДж/г способствует лучшему диспергированию минерального порошка и увеличению концентрации обменных катионов. Механохимическое модифицирование цеолитов кислой солью в эквивалентном соотношении приводит к снижению термической устойчивости на 18–24%, а также увеличению и снижению потери веса при нагревании до 700 °С образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, соответственно. Выявлено, что клиноптилолит-стильбитовые породы более эффективно взаимодействуют с K_2HPO_4 , чем клиноптилолитовые породы. Процесс дегидратации в температурном интервале 50–150 °С описывается с высоким коэффициентом детерминации уравнением Бройда, трехмерной диффузии Яндера и реакции второго порядка. Вследствие механохимической активации наблюдается неравномерное распределение частиц порошков в диапазоне 1250–71 мкм и большой выход фракций 140 и 80 мкм.

Найдено, что максимальные значения относительных интенсивностей полос поглощения, обусловленных колебаниями связей Si–ОН, Р = О, наряду с высокой относительной степенью кристалличности клиноптилолита и наивысшей электропроводностью среди исследуемых образцов при 25 и 100 °С обладает клиноптилолит-стильбитовая порода, модифицированная калием фосфорнокислым двузамещенным триводным в соотношении 1 : 1, полученный с ударно-сдвиговым воздействием и дозой механической энергии 5.04 кДж/г.

Установлено, что электропроводность таблетированных образцов, полученных в результате механохимической активации ударно-сдвигового типа эквивалентной смеси клиноптилолит-стильбитовой породы и 3-водного гидрофосфата калия с поглощением дозы механической энергии 5.04 кДж/г, равна $3.30 \cdot 10^{-3}$ и $7.06 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹ при 380 и 560 °С соответственно.

Исследование проводили в соответствии с темой ГЗ в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов. О.А. Шилова является членом редколлегии журнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Özkan V., Özkan A.* Adsorptive Desulfurization of Crude Oil with Clinoptilolite Zeolite // *NE-Sciences*. 2022. Vol. 7 (3). P. 284–293.
2. *Abdelwahab O., Thabet W.M.* Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture Systems: A review // *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 2023. online 1 December 2023.
3. *Hovhannisyan V.A., Dong Ch.-Y., Lai F.-J., Chang N.-Sh., Chen Sh.-J.* Natural Zeolite for Adsorbing and Release of Functional Materials // *Journal of Biomedical Optics*. 2018. № 23 (9). P. 91411–1 – 91411–7.
4. *Kasperkowiak M., Strzemiescka B., Voelkel A.* Characteristics of natural and synthetic molecular sieves and study of their interactions with fragrance compounds // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2016. № 52 (2). P. 789–802.
5. *Carotenuto G., Nicolais L.* Electrical Method for in Vivo Testing of Exhalation Sensors Based on Natural Clinoptilolite // *Coatings*. 2022. Vol. 12. P. 377.
6. *Slavova M., Mihaylova-Dimitrova E., Mladenova E., Abrashev B., Burdin B., Vladikov D.* Zeolite based carbon-free gas diffusion electrodes for secondary metal-air batteries // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2020. Vol. 10 (2). P. 229–234.
7. *Li M., Chi X., Yu J.* Zeolite-Based Electrolytes: A Promising Choice for Solid-State Batteries Zeolite-Based Electrolytes: A Promising Choice for Solid-State Batteries // *PRX ENERGY*. 2022. 1. 031001. 2768-5608/22/1(3)/031001(16).
8. *Chi X., Li M., Chen X., Xu J., Yin X., Li Sh., Jin Ziyue Z., Luo Zh., Wang X., Kong D., Han M., Xu J.-J., Liu Z., Mei D., Wang J., Henkelman G., Yu J.* Enabling High-Performance All-Solid-State Batteries via Guest Wrench in Zeolite Strategy // *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, P. 24116–24125.
9. *Chi X., Li M., Di J., Bai P., Song L., Wang X., Li F., Liang Sh., Xu J., Yu J.* A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li–air battery // *Nature*. 2021. Vol. 592. P. 551–570.
10. *Fang L., Yi C.* Zeolite-based Electrolyte Accelerating the Realization of Solid-state Li-Air Battery // *Chem. Res. Chinese Universities*. 2021. Vol. 37 (3). P. 801–802.
11. *Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков, В.В.* Ионный перенос в клиноптилолите: монография. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
12. *Harutyunyan V.V., Sahakyan A.A., Grigoryan N.E., Yeritsyan G.N., Nikoghosyan S.K., Hovannisyan A.S., Arzumanyan V.V., Soulayman S.Sh.* Electrophysical Properties of Natural Armenian and Syrian Zeolites // *Armenian Journal of Physics*. 2020. Vol. 13. Is. 4. P. 336–352.
13. *Carotenuto G.* Electrical Investigation of the Mechanism of Water Adsorption/Desorption by Natural Clinoptilolite Desiccant Used in Food Preservation // *The 2nd Coatings and Interfaces Web Conference*. 2020. <https://ciwc2020.sciforum.net/> Materials Proceedings. № 2. 7 p.
14. *Yeritsyan, H., Sahakyan, A., Nikoghosyan, S., Harutyunyan, Vachagan, Gevorgyan, V., Grigoryan, N., Hakhverdyan, E., Keheyany, Yeghis, Gevorgyan, R., Sargisyan, H..* Dielectric properties and specific conductivity of Armenian natural clinoptilolite irradiated by electrons. // *Open Physics*. 2005. 3. P. 610–622.
15. *Shi H., Zhang J., Li J.* The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite // *RSC Adv*. 2021. Vol. 11. P. 5393–5398.
16. *Ланкин С.В., Юрков В.В.* Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // *Перспективные материалы*. 2006. № 5. С. 59–62.

17. Пономарева В.Г., Шутова Е.С., Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 547–553.
18. E. van der Bij H., Weckhuysen B.M. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. 44. P. 7406–7428.
19. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
20. Матвеева Т.Г., Соловьев В.Г. Диэлектрические свойства наночастиц сегнетовой соли в матрице цеолита NaA // Техника радиосвязи. 2022. Вып. 4 (55). С. 118–124.
21. Bohács K., Faitli J., Bokányi L., Mucsi G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // *Archives of Metallurgy and Materials.* 2017. V. 62. P. 1399–1406.
22. Sokić K., Dikić J., Veljović Đ., Đokić J., Anđić Z., Jevtić S. Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Adsorbents Based on Natural Zeolite and Hydroxyapatite // 5 th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe 2023 – Trebinje, BiH. P. 395–400.
23. Dalmaz A, Sivrikaya Özak S. Development of clinoptilolite zeolite-coated magnetic nanocomposite-based solid phase microextraction method for the determination of Rhodamine B in cosmetic products // *J Chromatogr. A.* 2022. Sep. 13. 1680:463433.
24. Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Khamova T.V., Shilova O.A. Mechanical activation of clinoptilolites with sodium and ammonium hydrophosphates to improve their electrophysical properties // *Glass Physics and Chemistry.* 2023. Vol. 49. N 3. P. 293–305.
25. Адылходжаев А.И., Кадыров И.А., Умаров К.С., Назаров А.А. К вопросу механоактивации цеолитсодержащих пород // Известия Петербургского университета путей сообщения. СПб.: ПГУПС, 2019. Т. 16, вып. 3. С. 489–498.
26. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 653–664.
27. Жерновский И.В., Бондаренко А.И., Соболев К.Г. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 56–58.
28. Hubbard C. R., Snyder R. L. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD // *Powder Diffraction.* 1988. V. 3. P. 74–77.

УДК 544-971

ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ © 2024 г. Балабанова Е. А.¹, Лопатин С. И.¹, Тюрнина Н. Г.¹, Тюрнина З. Г.¹,
Шугуров С. М.^{1,2}, Полякова И. Г.¹, Репин Д. А.^{1,2}¹ НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2² Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9
e-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

Поступила в редакцию 5.06.24 г.

После доработки 5.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразование и термодинамические свойства расплавов системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в области концентраций от 90 до 10 мол. % BaO и мольном соотношении $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : y(\text{SiO}_2)$, равном 3 : 2, 1 : 1 и 1 : 2. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, расплавы, оксиды бария, алюминия и кремния, активности, энергии Гиббса

DOI: 10.31857/S0132665124050058, **EDN:** NSPQVU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется особое внимание вопросу получения жаропрочных ситаллов и стеклокерамики на основе бесщелочных алюмосиликатных систем [1–6]. Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности применения данных композитов для различного рода защитных покрытий, спекающих добавок, при получении высокотемпературной керамики, в качестве новых высокотемпературных радиопрозрачных конструкционных материалов, а также материалов для энергетики, машиностроения, газовой и нефтяной промышленности. Наряду с хорошими диэлектрическими характеристиками композиционные материалы на основе бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики обладают высокой жаропрочностью и термоустойчивостью. Перспективность получения материалов на основе системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ обусловлена уникальностью физико-механических свойств. Барий алюмосиликатная керамика имеет высокие диэлектрические свойства, низкий ТКЛР, высокую термостойкость,

характеризуется высокой температурой эксплуатации и представляет определенный интерес при получении материалов-диэлектриков.

При эксплуатации керамических материалов на основе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах возможно протекание процессов избирательного испарения более летучих компонентов, приводящих к изменению состава конденсированной фазы и необратимому изменению специфических свойств. В связи с этим одной из основных задач является экспериментальное исследование процессов парообразования и термодинамических свойств данной системы с целью выявления температурных пределов термической устойчивости и составов, обладающих максимальной термостойкостью.

Наиболее летучими компонентами в системе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ являются оксид бария и диоксид кремния [7], которые начинают переходить в пар при температурах порядка 1750–1800 К. Согласно фазовым диаграммам в системах $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ [8, 9], BaO-SiO_2 [10], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [11] существуют термически прочные соединения. По данным работ [12–14] в системе $\text{Ba-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ существуют три тройных оксида: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (цельзиан), $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ и $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$. Наличие термически прочных соединений, как правило, увеличивает температуру перехода в пар отдельных компонентов, образующих систему. В частности, в системе BaO-SiO_2 оксиды бария и кремния переходят в пар при значительно более высоких температурах, чем индивидуальные BaO и SiO_2 [15].

Методическая часть. Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ проводилось методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [16] на масс-спектрометре МС-1301 (СКБ аналитического машиностроения АН СССР, Ленинград) при ионизирующем напряжении 30 В. Изучаемые образцы испаряли из двукратной однократной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксиды бария и кремния. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 (Завод «Прибор», Харьков). Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF_2 [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы изученных образцов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

При выборе области исследования руководствовались данными фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [12]. Поскольку летучесть оксида алюминия значительно меньше летучестей BaO и SiO_2 , то прямое определение активности Al_2O_3 методом дифференциальной масс-спектрометрии не представляется возможным. Методом высокотемпературной микроскопии [19] определены температуры плавления синтезированных образцов, лежащие в интервале 1815–1929 К (± 20 К). Для полного термодинамического описания изучаемой системы выбрали участок фазовой диаграммы с температурами плавления 2073 К и ниже, что позволило вычислить значения активностей оксида алюминия по уравнению Гиббса-Дюгема.

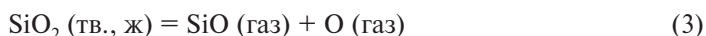
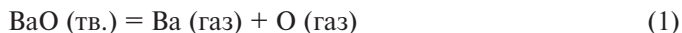
Образцы были синтезированы методом твердофазового синтеза. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 марок «ч.д.а.». Навеска с исходными реагентами подвергалась гомогенизации в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин со скоростью 350 об/мин. После измельчения навеска шихты прессовалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом

Таблица 1. Химический и фазовый составы образцов в системе BaO-Al₂O₃-SiO₂

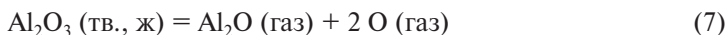
№ образца	Химический состав образцов (по синтезу) (мол. %)			Фазовый состав
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	0.10	0.54	0.36	Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈
2	0.20	0.48	0.32	BaAl ₂ SiO ₈
3	0.30	0.42	0.28	BaAl ₂ SiO ₈ , BaAl ₂ O ₄ ,
4	0.40	0.36	0.24	BaAl ₂ SiO ₆ , BaAl ₂ O ₄ ,
5	0.50	0.3	0.2	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
6	0.60	0.24	0.16	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
7	0.70	0.18	0.12	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
8	0.80	0.12	0.08	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃
9	0.90	0.06	0.04	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃
10	0.25	0.25	0.5	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
11	0.35	0.53	0.12	BaAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈
12	0.5	0.25	0.25	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄ , BaAl ₂ SiO ₆ ,
13	0.33	0.33	0.33	BaAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈
14	0.375	0.375	0.25	BaAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈
15	0	0.33	0.667	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
16	0.10	0.3	0.6	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈
17	0.20	0.27	0.53	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
18	0.30	0.23	0.47	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Ba ₂ Si ₃ O ₈
19	0.40	0.20	0.40	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , BaSiO ₃ , BaAl ₂ O ₄
20	0.50	0.17	0.33	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
21	0.60	0.13	0.27	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
22	0.70	0.10	0.20	BaAl ₂ O ₄ , Ba ₂ SiO ₄
23	0.80	0.07	0.13	Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃ ,
24	0.90	0.03	0.07	Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃
25	0	0.5	0.5	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
26	0.10	0.45	0.45	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂
27	0.2	0.375	0.375	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
28	0.30	0.35	0.35	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , BaAl ₂ O ₄
29	0.40	0.30	0.30	BaAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , BaSiO ₃
30	0.60	0.20	0.20	Ba ₂ SiO ₄ , BaAl ₂ O ₄
31	0.70	0.15	0.15	Ba ₂ SiO ₄ , BaAl ₂ O ₄
32	0.80	0.10	0.10	Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃
33	0.90	0.05	0.05	Ba ₂ SiO ₄ , BaCO ₃
34	0	0.6	0.4	Al ₂ O ₃ , SiO ₂

прессе (давление прессования 4 т). Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 12 ч. Фазовый состав синтезированных образцов идентифицировался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

в масс-спектрах пара появлялись ионы Al^+ , AlO^+ и Al_2O^+ с энергиями появления 6.1, 9.6 и 7.9 эВ соответственно. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами и величины энергий появления ионов масс-спектра свидетельствуют о том, что в температурном интервале 1750–2010 К в пар переходят SiO , атомарные барий и кислород согласно уравнениям реакции (1)–(4).



В конденсированной фазе при этом накапливается оксид алюминия, который переходит в пар при более высокой температуре согласно уравнениям (5–7).



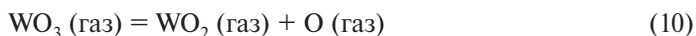
Использование сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена позволило определить величины активности BaO в конденсированной фазе по уравнению (8).

$$a(\text{BaO}) = \frac{p(\text{BaO})}{p_0(\text{BaO})} \quad (8)$$

Активность SiO_2 следует определять по уравнению (9).

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO}) p(\text{O})}{p_0(\text{SiO}) p_0(\text{O})} \quad (9)$$

Давление пара атомарного кислорода экспериментально не определялось. Во-первых, кислород присутствует в составе остаточных газов, присутствующих в масс-спектрометре. Во-вторых, при комнатной температуре кислород не конденсируется на холодных частях масс-спектрометра, и пик иона O^+ не перекрывается заслонкой, разделяющей полезный и фоновый сигналы. В-третьих, кислород может неоднократно пролетать область ионизации, искажая количественные характеристики. Но, поскольку в паре над изученными образцами присутствовали оксиды вольфрама WO_2 и WO_3 , то парциальное давление кислорода можно было заменить на отношение $p(\text{WO}_3)/p(\text{WO}_2)$, связанные между собой константой равновесия реакции (10).



Поэтому величины активности SiO_2 определялись по уравнению (11).

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO}) \left[\frac{p(\text{WO}_3)}{p(\text{WO}_2)} \right]}{p_0(\text{SiO}) \left[\frac{p_0(\text{WO}_3)}{p_0(\text{WO}_2)} \right]} \quad (11)$$

Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет при определении величин активностей компонентов расплава не переходить от интенсивностей ионных токов к парциальным давлениям согласно уравнению (12) [16].

$$p = kIT \quad (12)$$

Здесь p – парциальное давление, I – интенсивность ионного тока, T – температура (К), k – коэффициент чувствительности масс-спектрометра.

Активность Al_2O_3 в области гомогенного расплава вычислялась по уравнению Гиббса-Дюгема (13).

$$\begin{aligned} \ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = & - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=1}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{BaO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{BaO}) - \\ & - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=1}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SiO}_2) \end{aligned} \quad (13)$$

Полученные данные представлены в табл. 2.

Полученные величины активностей всех трех компонентов расплавов системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, позволили определить величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса по уравнениям (14) и (15) соответственно.

$$G = \sum x_i \ln a_i \quad (14)$$

$$G^E = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (15)$$

Здесь x_i – мольная доля i -го компонента расплава, a_i – величина активности i -го компонента, γ_i – коэффициент активности i -го компонента. Полученные данные представлены в табл. 2.

Измерение температурных зависимостей интенсивности ионных токов Ba^+ , BaO^+ и SiO^+ позволило получить уравнения зависимости парциальных давлений Ba, BaO и SiO над цельзианом ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) от температуры (уравнения 16–18) в температурном интервале 1918–2141 К.

$$\lg p(\text{BaO}) = -\frac{19931 \pm 1376}{T} + (8.86 \pm 0.45) \quad (16)$$

$$\lg p(\text{Ba}) = -\frac{17002 \pm 1406}{T} + (0.480.48) \quad (17)$$

$$\lg p(\text{SiO}) = -\frac{14300 \pm 815}{T} + (7.590.25) \quad (18)$$

Таблица 2. Составы изученных образцов, активности компонентов расплава системы BaO-Al₂O₃-SiO₂, значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 2073 К

$x(\text{BaO})$	$x(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$x(\text{SiO}_2)$	$a(\text{BaO})$	$a(\text{SiO}_2)$	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-\Delta G$, кДж/ моль	$-\Delta G^E$, кДж/ моль
0.10	0.54	0.36	6.8×10^{-5}	0.38	0.22	36.6	20.6
0.20	0.48	0.32	8.5×10^{-5}	0.30	0.21	51.8	34.0
0.30	0.42	0.28	1.4×10^{-4}	0.21	0.20	65.1	46.4
0.40	0.36	0.24	6.0×10^{-4}	0.18	0.06	75.7	57.1
0.50	0.3	0.2	1.8×10^{-3}	0.14	0.02	81.5	63.7
0.60	0.24	0.16	3.1×10^{-2}	0.12	4.6×10^{-5}	83.1	66.8
0.70	0.18	0.12	0.15	0.09	4×10^{-7}	73.6	59.6
0.80	0.12	0.08	0.31	0.07	9×10^{-9}	58.1	47.2
0.90	0.06	0.04	0.44	8×10^{-3}	9×10^{-10}	37.6	30.8
0.10	0.45	0.45	8×10^{-5}	0.42	0.12	39.4	23.1
0.20	0.375	0.375	1.4×10^{-4}	0.39	0.10	51.6	33.3
0.30	0.35	0.35	4.0×10^{-4}	0.25	0.08	64.0	45.2
0.40	0.30	0.30	8.0×10^{-4}	0.2	0.05	73.0	54.2
0.50	0.25	0.25	2.1×10^{-3}	0.16	0.01	80.9	63.0
0.60	0.20	0.20	2.4×10^{-2}	0.14	3×10^{-5}	81.2	64.9
0.70	0.15	0.15	0.11	0.11	1×10^{-7}	74.0	59.9
0.80	0.10	0.10	0.29	0.09	3×10^{-10}	59.0	48.0
0.90	0.05	0.05	0.42	0.01	2×10^{-11}	38.6	31.8
0.10	0.30	0.60	7.6×10^{-5}	0.33	2.2×10^{-2}	46.0	30.6
0.20	0.27	0.53	1.8×10^{-4}	0.29	1.8×10^{-2}	55.7	38.2
0.25	0.25	0.50	5.7×10^{-4}	0.25	1.1×10^{-2}	57.4	39.4
0.30	0.23	0.47	1.4×10^{-3}	0.2	4.6×10^{-3}	64.4	46.2
0.40	0.20	0.40	3.6×10^{-3}	0.12	2.6×10^{-3}	73.9	55.7
0.50	0.17	0.33	5.6×10^{-3}	0.14	7×10^{-4}	77.1	59.7
0.60	0.13	0.27	0.067	0.10	1×10^{-7}	74.8	58.8
0.70	0.10	0.20	0.12	0.08	6×10^{-9}	66.9	53.1
0.80	0.07	0.13	0.3	0.04	5×10^{-12}	55.2	44.3
0.90	0.03	0.07	0.45	0.01	1×10^{-14}	34.6	28.0

Переход от интенсивностей ионных токов к значениям парциальных давлений при этом осуществлялся методом сравнения ионных токов [16] по уравнениям (19), (20) соответственно.

$$p(\text{BaO}) = p_0(\text{BaO}) \frac{I(\text{BaO}^+)}{I_0(\text{BaO}^+)} \quad (19)$$

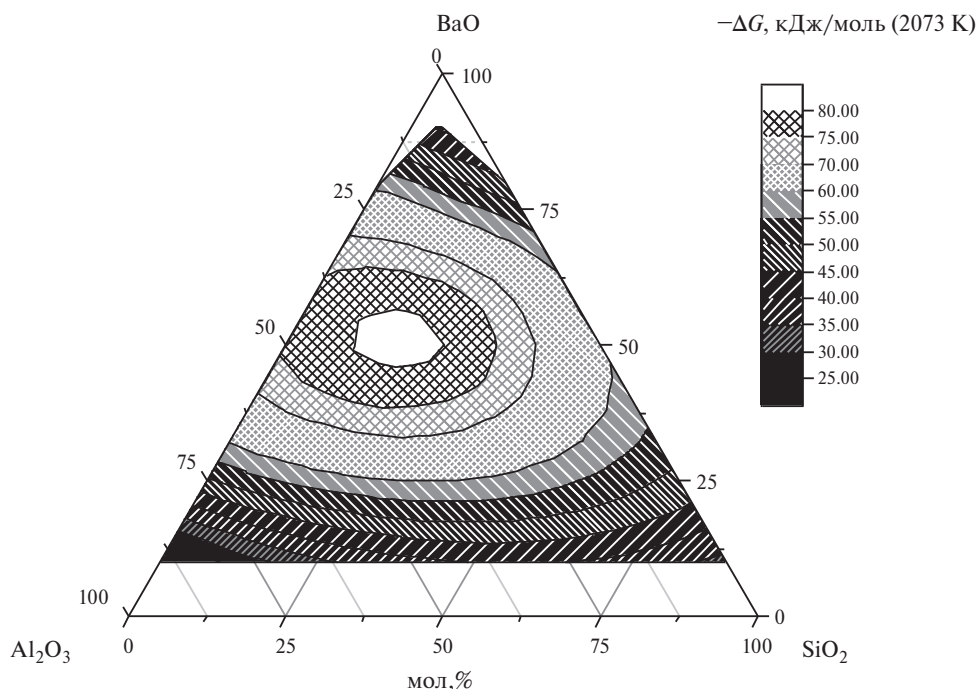


Рис. 2. Зависимость значений энергий Гиббса ΔG смешения в расплавах системы BaO-Al₂O₃-SiO₂ от состава расплава при температуре 2073 К.

$$p(\text{SiO}) = p_0(\text{SiO}) \frac{I(\text{SiO}^+)}{I_0(\text{SiO}^+)} \quad (20)$$

Здесь p и p_0 — парциальные давления пара над образцом и стандартом давления, I и I_0 — интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и стандартом. В качестве стандартов давления использовали индивидуальные оксиды бария и кремния, попеременно загружаемые в сравнительный отсек эффузионной камеры. Величины p_0 оксидов бария и кремния вычислялись по уравнениям (21) [15, 21] и (22) [26] соответственно.

$$\lg p(\text{BaO}, \text{Па}) = -\frac{21652 \pm 336}{T} + (12.16 \pm 0.20) \quad (21)$$

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = \frac{-24676 \pm 552}{T} + (13.07 \pm 0.01) \quad (22)$$

Парциальное давление атомарного бария вычислялось методом сравнения ионных токов [16] по уравнению (23).

$$p_1 = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1} \quad (23)$$

Здесь p_i — парциальное давление, I_i — интенсивность ионного тока, T_i — температура, σ_i — сечение ионизации, γ_i — коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, равный отношению $1/\sqrt{M}$, где M — молекулярная масса. Индексы «1» и «2» принадлежат Ba и BaO соответственно. Сечение ионизации атомарного бария взято из [24], сечение ионизации оксида бария вычислялось согласно рекомендациям [25] и было равно $0.65 \sigma(\text{Ba})$. Парциальное давление атомарного кислорода можно вычислить по уравнению (24) [26].

$$p(\text{O}) = p(\text{Ba}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{Ba})}} + p(\text{SiO}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{SiO})}}, \quad (24)$$

где M — молекулярная масса соответствующей частицы.

На рис. 2 представлена зависимость значений энергий Гиббса ΔG смешения в расплавах системы BaO-Al₂O₃-SiO₂ от состава расплава при температуре 2073 К. Для полноты картины нами были использованы данные по определению величин ΔG в бинарных системах BaO-Al₂O₃ [25] и BaO-SiO₂ [15, 22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных РФА (табл. 1) следует, что в образцах 1, 2, 4, 5, 6, 7, 17, 18, 27, 30, 31 образуются кристаллические фазы, соответствующие триангуляции, представленной на рис. 1.

В образцах 8, 9, 23, 24, 32, 33, содержащих в исходном составе от 80–90 мол. % BaO, наблюдается фаза BaCO₃. Наличие карбоната бария может быть обусловлено реакцией оксида бария с углекислым газом из атмосферы при охлаждении печи, а не являться непрореагировавшим карбонатом.

В образцах 16, 26 содержащих 10 мол. % BaO, при указанной термообработке были зафиксированы цельзиан, корунд и кварц. Наличие кварца и корунда в образце, может также указывать на то, что реакция не прошла до конца. В образцах 3, 28, содержащих в исходном составе 30 мол. % BaO, фиксируется соединения BaAl₂Si₂O₈ и BaAl₂O₄. Согласно, триангуляции, представленной в работе [18], в равновесии образцы 3, 28, должны образовывать BaAl₁₂O₁₉, BaAl₂SiO₆, BaAl₂Si₂O₈.

Образцы 10, 13, 14, отвечающие стехиометрии BaAl₂Si₂O₈, BaAl₂SiO₆ и Ba₃Al₆Si₂O₁₆, также не достигают равновесия согласно триангуляции [18]. Образцы № 11, 12 соответствуют стехиометрии тройных соединений, найденных в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂ [20], также не достигают равновесия. Образцы 19, 20, 21, 29, согласно триангуляции [18], должны в равновесии содержать фазы BaAl₂Si₂O₈, Ba₂SO₄, BaAl₂SiO₆.

Дополнительно был синтезирован образец 34, имеющий стехиометрический состав, соответствующий муллиту (3Al₂O₃·2SiO₂). После термообработки и охлаждения до комнатной температуры признаки образования муллита в образце отсутствовали. Образец оставался такой же смесью кварца и корунда, как и исходная шихта. Аналогичная ситуация наблюдалась и для образцов 15 и 25. Тем не менее, при определении активностей Al₂O₃ и SiO₂ при высоких температурах было установлено, что полученные значения меньше единицы, что не характерно для механической смеси корунда и кварца. Это свидетельствует о том, что в расплаве происходит взаимодействие оксидов, приводящее к понижению

значений активностей. Следует отметить, что определение величин активностей производилось для расплава. При этом стехиометрический состав соответствовал заявленному.

Полученные нами экспериментальные данные по определению величин активности компонентов расплавов системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ свидетельствуют о том, что изученная нами система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Это можно объяснить тем, что система образована оксидами, отличающимися по своим кислотно-основным свойствам. Оксид бария – типичный основной оксид, и образует с амфотерным оксидом алюминия и кислотным диоксидом кремния термически прочные соединения. Следует отметить тот факт, что область расплавов, характеризующаяся минимальным значением энергии Гиббса смешения, лежит в районе концентрации оксида бария, равным 50 мол. % и несколько сдвинута в сторону бинарной системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$. Это хорошо согласуется с данными, полученными для бинарных систем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ [27] и BaO-SiO_2 [15, 22]. При температуре 2073 К величины ΔG смешения для составов 50 мол. % BaO – 50 мол. % Al_2O_3 и 50 мол. % BaO – 50 мол. % SiO_2 равны -76.44 и -59.40 кДж/моль соответственно.

Заключение. Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования расплавов системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 2073 К в области концентраций от 90 до 10 мол. % BaO и мольном соотношении $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : y(\text{SiO}_2)$, равном 3 : 2, 1 : 1 и 1 : 2. Образцы синтезированы методом твердофазового синтеза из BaCO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 марки «ч.д.а.». Идентификация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Из проведенного анализа РФА следует, что для большинства образцов наблюдается образование кристаллических фаз, не соответствующих триангуляции, представленной в работе [18]. Образцы с высоким содержанием BaO демонстрируют наличие фазы BaCO_3 , который мог сформироваться от взаимодействия оксида бария с углекислым газом из воздуха, что указывает на возможность незавершенности процесса реакции. Образцы, представляющие собой стехиометрические соединения, не показали признаков образования ожидаемых фаз после термообработки. Результаты РФА указывают на необходимость дополнительной термообработки и выдержки для достижения изотермического равновесия в образцах. Показано, что различие летучестей оксидов, образующих систему $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, приводит к избирательному испарению оксидов бария и кремния и накоплению оксида алюминия в конденсированной фазе. Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием индивидуальных оксидов бария и кремния в качестве стандартов позволило определить значения активностей BaO и SiO_2 при температуре 2073 К во всем концентрационном диапазоне составов. Для области гомогенного расплава по уравнению Гиббса-Дюгема были вычислены величины активности оксида алюминия и определены энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высоко-температурных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.
2. Cass R. B. Fiber Reinforced Ceramic Radome Material with Improved Resistance to Thermal Shock. High Temperature and Erosion. Advanced Cerametrics, Inc. 2006. P. 1–7.
3. Hyatt M. J., Bansal N. P. Crystal growth kinetics in $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. N 1. P. 172–184.
4. Sung Y.-M. Crystallization characteristics of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glass. // J. Mater. Sci. Let. 2001. V. 20. N 24. P. 2235–2237.
5. Yu F., Ortiz-Longo C. R., White K.W., Hunn D.L. The microstructural characterization of in situ grown Si_3N_4 whisker-reinforced barium aluminum silicate ceramic matrix composite. // J. Mater. Sci. 1999. V 34. N 6. P. 2821–2835.
6. Cass R., Eadon G., Wentzel P. Processing and properties of fiber reinforced barium aluminosilicate composites for high temperature radomes. Advanced Cerametrics, Inc. 2009. P. 179–187.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с. [Kazenas E.K., Tsvetkov Yu. V. Evaporation of oxides. M.: Nauka, 1997. 543 p. (in Russian)].
8. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 1. С. 69–70. [Toropov N.A., Galakhov F.Ya. Phase diagrams of the system $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. Vol. 82. N 1. P. 69–70].
9. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Фазовые диаграммы силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 820 С. [Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. Phase diagrams of the silicate systems. Leningrad: Nauka, 1969. 820 p.].
10. Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1. / Под ред. В.П. Барзаковского. Л.: Наука, 1969. 784 с. [Phase diagrams of silicate systems. Vol. 1. / Ed. V.P. Barzakovsky. L.: Nauka, 1969. 784 p.].
11. Стрелков К.К., Кашеев И.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // Огнеупоры. 1995. № 8. С. 11–14. [Strelkov K.K., Kascheev I.D. Phase diagram of the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. // Ogneupory. 1995. N 8. P. 11–14].
12. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Байкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с. [Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N., Baikova A.I. Phase diagrams of silicate systems. Is. 3. Triple systems. Leningrad: Nauka, 1969. 448 p.].
13. Gebert W. $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ - eine neue Verbindung in System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. P. 387–387.
14. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Казьмина Н.В. Исследования связующих свойств тройных соединений в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // Вестник Харьковского гос. Политехн. Университета. 1999. Вып. 90. С. 37–39. [Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Kazmina N.V. Studies of binding properties of ternary compounds in the system $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // Vestnik Kharkov Gos. Polytechn. Uni 1999. Is. 90. P. 37–39].
15. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. I. Система $\text{BaO}-\text{SiO}_2$. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 1588–1596. [Tyurnina Z.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts. // Rus. J. Gen.Chem. 2006. V. 76. N 10. P. 1522–1530].

16. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017 P. 95–102.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978-1982. [Thermodynamic properties of individual substances. / Handbook (Ed. V.P. Glushko). M.: Nauka, 1978–1982].
18. *Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V.* Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system (review). // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. N 1–2. P. 43–46.
19. *Toropov N.A., Koeler E.K., Leonov A.I., Rumyantsev P.F.* High-temperature microscope Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. 1962. No. 3 p. 46–48.
20. *Dear P.S.* Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al₂O₃–SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg. 1957. V. 50. N 11. P. 3–13.
21. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
22. *Тюрнина З.Г., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы BaO–SiO₂. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 729–741. [*Tyurnina Z.G., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N.* Mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of BaO–SiO₂ system components. // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. N 5. P. 533–542.].
23. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al₂O₃–SiO₂ при высоких температурах. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441. [*Bondar' V.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L.* // Inorgan. Mater. 2005. V. 41. N 4. P. 362–369].
24. *Mann J.B.* Ionization cross-section of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646–1651.
25. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data, Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 683–737.
26. *Zeifert P.L.* Measurement of vapor pressure of refractories, in: I.E. Kempbell (Ed.), High Temperature Technology, John Wiley, New York, 1956. P. 485–496.
27. *Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A.* Thermodynamic properties of the BaO–Al₂O₃ system. // J. Alloys Compd. 2023. V. 969. December. 172266.

УДК621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ PbSb_2Te_4 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. Немов С. А.^{1,2}, Андреева В. Д.², Поволоцкий А. В.³, Алябьев А. Ю.^{1, *}

¹Санкт-Петербургский электротехнический университет,
197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5 литера Ф

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29 литера Б

³Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9
e-mail: alyabjev_au@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Продолжены исследования образцов композитного материала PbSb_2Te_4 , полученных методом Чохральского. Подтверждена многофазная структура материала. На основе анализа рентгенографических исследований обнаружено преобладание фаз PbSb_2Te_4 (около 70–80%) и Sb_2Te_3 (до 20–30%). Обнаружены следы фаз $(\text{CuSb})\text{Te}_2$ с ромбоэдрической структурой и гексагональной фазы Sb_2Te_2 .

При легировании образцов медью достигнуто снижение концентрации носителей, атомы примеси расположены в Ван-дер-Ваальсовой щели между слоями основных фаз. При увеличении содержания меди в исходной шихте от 0.5 до 1 атомного процента концентрация носителей далее не снижается.

Ключевые слова: тетрадемитоподобные халькогениды, метод Чохральского, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав, кинетические коэффициенты, оптические свойства кристаллов, слоистая структура

DOI: 10.31857/S0132665124050062, EDN: NSPJFM

ВВЕДЕНИЕ

Экономический рост и рост численности населения Земли неминуемо ведут к стабильному росту спроса на энергию как в среднесрочной, так и долгосрочной перспективе. Именно поэтому альтернативные источники энергии в последние десятилетия становятся все более важными ввиду очевидной исчерпаемости, в частности, углеводородного сырья. Один из перспективных видов альтернативной энергетики — прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. Термоэлектрические установки способны преобразовывать теплоту от любых источников тепловой энергии: солнечную, ядерную, геотермальную, а также привлекают простотой и надежностью конструкции и, как следствие, долгим сроком службы. Основа термоэлектрической энергетики — особые материалы, осуществляющие такое преобразование и называемые термоэлектриками.

подавляющее большинство применяемых в настоящее время термоэлектрических генераторов основано на соединениях теллура с висмутом и свинцом. Таким

материалам присущ ряд значительных недостатков, таких как: низкий коэффициент полезного действия (порядка 8–12%), стоимость сырья и узкий диапазон рабочих температур [1]. Этим обусловлен активный поиск и исследования новых материалов с термоэлектрическими свойствами для преобразования энергии. Перспективным видится направленный синтез соединений $A_2^{\text{VB}}B_3^{\text{VI}} - A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, например, тройных слоистых халькогенидов PbSb_2Te_4 , выращиваемых различными методами в виде кристаллов с ромбоэдрической симметрией.

Также необходимо отметить, что тетрадимитоподобные слоистые композиты PbSb_2Te_4 и $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ и другие соединения, синтезирующиеся в квазибинарных системах Pb, Sb и Te вызывают интерес исследователей, как структуры, обладающие свойствами топологических изоляторов.

Топологические изоляторы (ТИ) – материалы, уникальные свойства которого обусловлены особенностями зонной структуры: на поверхности наблюдается металлический характер проводимости, объемная часть кристалла представляет собой диэлектрик или полупроводник с большой шириной запрещенной зоны [2, 3].

Высокая проводимость поверхности ТИ обусловлена сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое приводит к образованию спин-расщепленных топологических поверхностных состояний. Такие поверхностные состояния имеют линейную дисперсию и образуют конус Дирака. При этом за счет симметрии по отношению к обращению времени электроны защищены от обратного рассеяния на дефектах [4].

В топологических изоляторах на поверхности направление движения электрона определяется ориентацией его спина. Это приводит к устойчивой во времени спин-поляризации тока [5].

Особый, спиновый характер проводимости на поверхности может лечь в основу новых, более быстродействующих устройств, в которых информация передается перемещением не самих носителей заряда, а их спинового состояния [6].

Также, в сочетании с ферромагнитными материалами, топологические изоляторы на основе тетрадимитоподобных соединений системы Pb-Sb-Te могут применяться в устройствах памяти и логики [7].

Также в литературе предложены варианты использования топологических изоляторов для создания сверхбыстрых транзисторов на основе эффекта нулевой эффективной массы, терагерцовых детекторов для медицинских сканирующих устройств и систем безопасности, топологических квантовых компьютеров на основе фермионов Майораны [8–10].

Таким образом, композитные соединения PbSb_2Te_4 представляют собой, как чисто научный, так и практический интерес.

Получение этих веществ в чистом виде и исследование их свойств требует значительных усилий, так как несмотря на то, что фазовые диаграммы этих систем неоднократно уточнялись [11] (рис. 1), они все еще считаются недостаточно надежными ввиду специфики механизма роста и образования фаз в процессе перитектической реакции $\text{PbSb}_2\text{Te}_4 \rightleftharpoons \text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Синтез монокристаллических слитков осложняется необходимостью достижения равновесия в узком температурном диапазоне.

По данным работы [12] в квазибинарной системе $(\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ также может образовываться тройное соединение $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ с инконгруэнтным плавлением при 860 К.

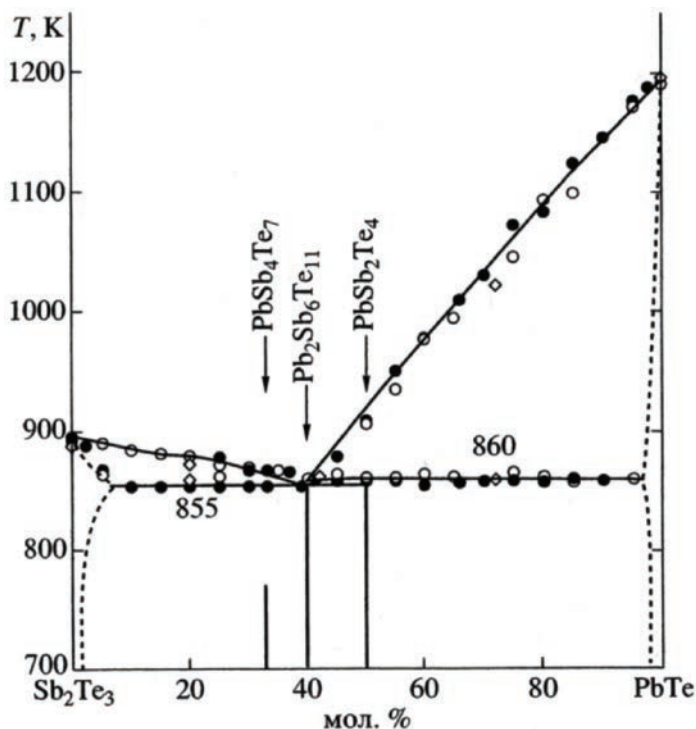


Рис. 1. Фазовая диаграмма Sb_2Te_3 - PbTe [11].

Получение указанной фазы происходит путем изменения исходного состава шихты с $(\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{PbSb}_2\text{Te}_4)$ из расчета ожидаемой стехиометрии на $(2\text{PbTe} + 3\text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11})$.

Внесение в исходную шихту легирующих добавок, например, меди [13], также предоставляет широкие возможности модификации характеристик получаемых композитных термоэлектрических материалов.

В настоящей работе продолжены исследования структуры, электрофизических и оптических свойств образцов, выращенных методом Чохральского.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов

Исследуемые композитные материалы на основе PbSb_2Te_4 выращены методом Чохральского в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова коллективом под руководством Л.Е. Шелимовой. Для непрерывной подпитки синтезируемого кристалла использовался тигель, помещенный в расплав. Метод Чохральского, как известно, обеспечивает получение кристаллов большого размера и высокого совершенства в заданном кристаллографическом направлении — в данном случае в направлении тригональной оси.

Шихта с исходным составом устанавливалась в тигель в нижней части реактора. На верхний шток фиксировался затравочный кристалл для направленного

Таблица 1. Составы шихт исследуемых образцов

№ образца	Состав шихты
1	$\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$
2	$2\text{PbTe} + 3\text{Sb}_2\text{Te}_3$
3	$(\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.9995}\text{Cu}_{0.0005}$
4	$(\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.999}\text{Cu}_{0.001}$

роста. Камера ректора после удаления атмосферы наполнялась гелием. После полного расплавления шихты вследствие нагрева тигля происходил направленный рост кристалла.

Синтезированные кристаллы имеют цилиндрическую форму с характерным диаметром 15 мм и наибольшую длину порядка 50 мм. Для проведения исследований из слитков, ориентированных с помощью рентгеновских методов, были вырезаны образцы размерами $4 \times 4 \times 10$ мм и $4 \times 4 \times 20$ мм с бóльшим размером в плоскости скола и вдоль направления роста соответственно.

Нами продолжены исследования серия слитков с различными составами шихты, представленными в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ

Проведенный для уточнения структуры композитного материала рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker D8 Advance, Cu-K α -излучение с никелевым фильтром) серии образцов согласно табл. 1 подтверждает существование второй фазы Sb_2Te_3 в значительном количестве во всех исследуемых образцах. Кристаллизация происходит с образованием тройного соединения PbSb_2Te_4 (около 70–80%) и фазы со структурой Sb_2Te_3 (до 20–30%), с ромбоэдрической симметрией и пространственной группой $R\bar{3}m$ (166) и параметрами гексагональной решетки около $a = 0.435$ нм, $c = 4.171$ нм (ICDD PDF2 01-076-8778) и $a = 0.426$ нм, $c = 3.045$ нм (ICDD PDF2 00-056-1035) соответственно (рис. 2). В образце 2 при ожидаемой стехиометрии $2\text{PbTe} + 3\text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ рентгенографически обнаружить фазу $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ не удалось.

Детальный анализ рентгенограммы поверхности скола вдоль плоскости [003] показал (рис. 3), что помимо основных фаз PbSb_2Te_4 и Sb_2Te_3 обнаруживаются следы фазы Sb_2Te_2 с гексагональной структурой $P\bar{3}m1$ (164) и параметрами $a = 0.425$ нм, $c = 2.390$ нм (ICDD PDF2 01-072-2183). Причем просматриваются только ее чрезвычайно слабые рефлексы от плоскостей, обладающих преимущественной ориентировкой [001] (на рис. 3 – $2\theta = 18.5^\circ$, HKL 005), большая часть рефлексов накладываются на имеющие гораздо более высокую интенсивность линии основных фаз).

Помимо этих структур также на уровне следов возможно присутствие неравновесной, содержащей до 42–55 вес. % Te, непроиндицированной фазы, описанной в порошковой базе ICDD PDF2 00-057-0494 как $\gamma\text{-(Sb,Te)}$.

Результаты электронной микроскопии [14] также свидетельствуют о выходе на поверхность слитков монокристаллических включений второй фазы.

В то же время, температурные зависимости электропроводности, коэффициентов термоэдс, эффекта Холла и поперечного эффекта Нернста-Эттинггаузена, измеренные ранее при детальных исследованиях явлений переноса не

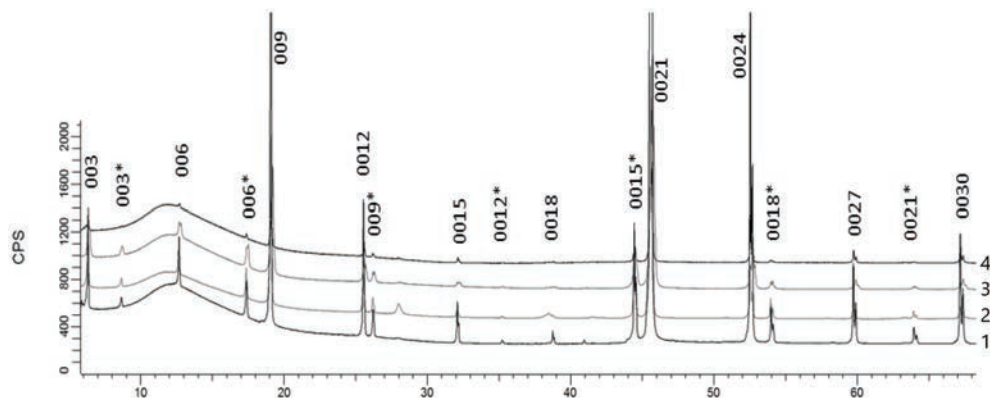


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 1 и 2 – без меди, 3 и 4 – легированные Cu (ИНДЕКСЫ дифракции со значком * – принадлежат фазе Sb_2Te_3 , без звездочки – PbSb_2Te_4).

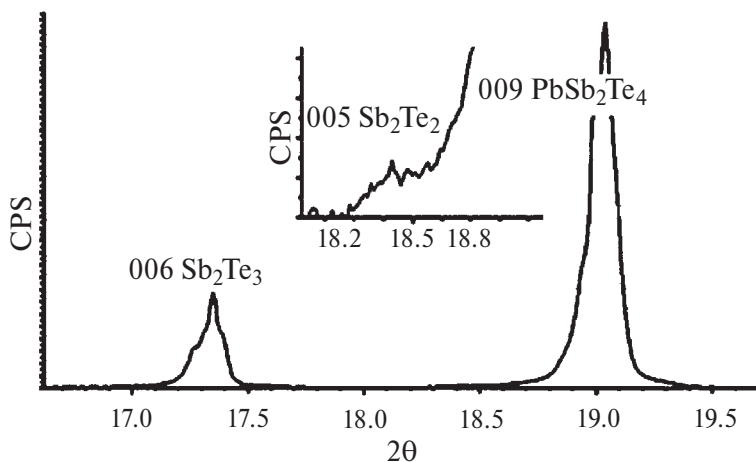


Рис. 3. Вид рефлекса 005 фазы Sb_2Te_2 .

обнаруживают заметных аномалий, что свидетельствует о более низкой чувствительности кинетических коэффициентов к кристаллическому и фазовому составу образцов.

Приведенные в работе [15] экспериментальные данные о температурной зависимости кинетических коэффициентов показывают, что с увеличением температуры наблюдается значительный рост компонент тензора коэффициента Холла как в плоскости скола R_{123} , так и вдоль тригональной оси кристалла R_{321} , который не может быть объяснен в рамках однозонной модели зонной структуры. Однако, двухзонная модель с валентной зоной, содержащей два неэквивалентных экстремума с разными массами плотности состояний [16], позволяет объяснить наблюдаемый рост коэффициента Холла с температурой без учета влияния неоднородности образцов.

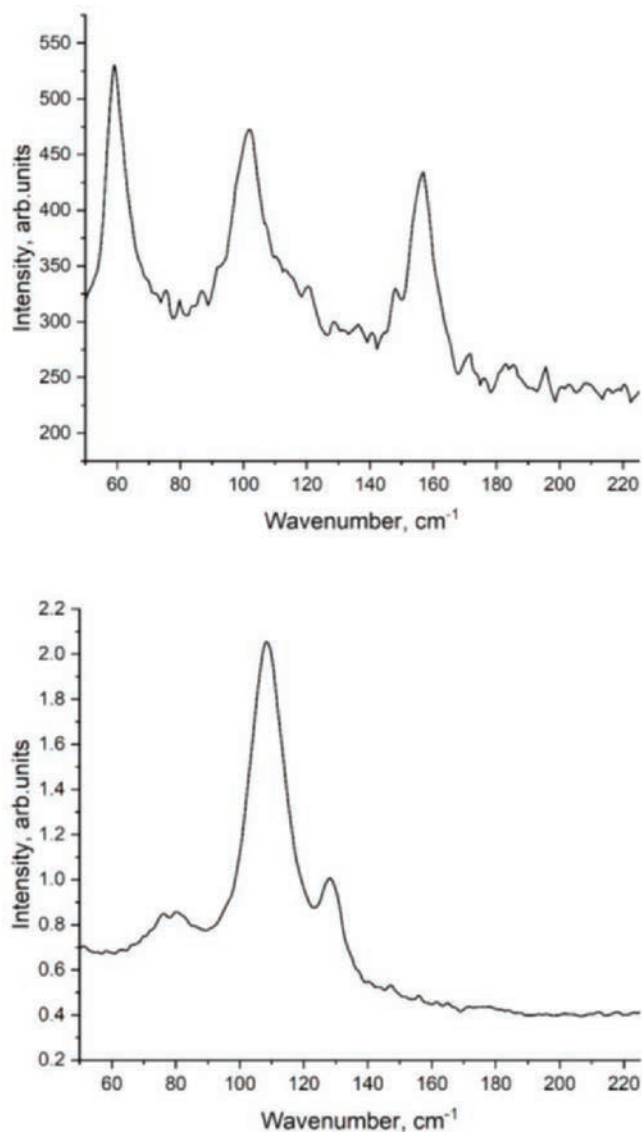


Рис. 4. Спектры КРС от поверхности образца $(\text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.999}\text{Cu}_{0.001}$, полученные для двух различных сколов (А – колебательные моды кристаллической фазы Sb_2Te_3 , Б – колебательные моды кристаллической фазы PbTe)

Исследование спектров отражения и комбинационного рассеяния

Однозначно в пользу сложности состава и структуры слитков свидетельствуют результаты исследования оптических свойств. В частности, спектры отражения в области минимума, связанного с плазмонными колебаниями, имеют точку перегиба и второй минимум. Эти особенности спектров отражения не находят объяснения в рамках традиционной модифицированной теории ДрUDE-Лоренца. Форма зависимости коэффициента отражения от частоты, вероятно, обусловлена ранее

отмеченными особенностями процесса роста исследуемых композитов, а именно наличием в образцах нескольких фаз, с преобладанием в объеме PbSb_2Te_4 и Sb_2Te_3 . Именно эти две фазы отвечают за минимумы в спектре отражения.

Выполненные нами измерения спектров КРС подтвердили существование дополнительной фазы в слитках. Спектры комбинационного рассеяния света измерялись с использованием спектрометра исследовательского класса T64000 (Horiba). Спектрометр оснащен микроскопической приставкой, что позволяет измерять локальные спектры с поверхности образцов диаметром 1 мкм, и тройным монохроматором, обеспечивающим возможность регистрации спектров в низкочастотной области вплоть до 5 см^{-1} . При использовании тройного монохроматора не требуется введение в канал регистрации краевого фильтра, отрезающего лазерную линию возбуждения, что и обеспечивает возможность измерения спектров в области менее 100 см^{-1} . В качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный лазер с длиной волны генерации 532 нм и максимальной мощностью 100 мВт. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца при помощи $50\times$ микрообъектива в область площадью около 4 мм^2 . Для измерения спектров КРС готовились свежие сколы вдоль плоскостей слоистых структур.

Для всех образцов получены спектры КРС двух видов (типичные спектры представлены на рис. 4). Полосы с максимумами в области 59 см^{-1} , 102 см^{-1} и 157 см^{-1} (рис. 3а) относятся к A_{1q}^1 , E_q^2 и A_{1q}^2 колебательным модам кристаллической фазы Sb_2Te_3 соответственно [17; 18]. На спектре рис. 4б основными полосами являются 110 см^{-1} и 125 см^{-1} , которые относятся к колебательным модам кристаллической фазы PbTe [19]. Очевидно, наличие двух различных фаз на поверхности подтверждает, что исследуемые кристаллические образцы представляют собой слоистые структуры. В зависимости от того, какая фаза оказывается на поверхности при формировании скола, регистрируются соответствующие спектры КРС.

Образцы, легированные медью

Известно, что исследуемый композитный материал PbSb_2Te_4 обладает дырочной проводимостью с концентрацией носителей заряда порядка $3.2 \times 10^{20}\text{ м}^{-3}$ [20]. Такие высокие значения концентрации дырок являются неоптимальными с точки зрения термоэлектрического применения данного композитного материала.

Снижение концентрации носителей достигается введением в материал донорной примеси, в частности, меди. Легирование PbSb_2Te_4 Cu рассмотрено в работе [21]. Авторами проанализировано влияние меди на электрофизические свойства и структуру образцов. Добавление в шихту донорной примеси позволяет снизить концентрацию носителей с $3.2 \cdot 10^{20}\text{ м}^{-3}$ до $1.6 \cdot 10^{20}\text{ м}^{-3}$ [13].

Рентгенограммы с поверхностей скола легированных слитков также показали наличие PbSb_2Te_4 и Sb_2Te_3 в качестве основных фаз. Сохраняется очень малое количество, на уровне следов, фазы со структурой γ -(Sb,Te).

Характерные участки дифрактограмм ($2\theta = 36\text{--}40^\circ$) исследованных образцов с медью показаны на рис. 5. Параметры решетки c в образце 3 составляют 4.180 нм для PbSb_2Te_4 и 3.053 нм для Sb_2Te_3 , что существенно больше, чем в слитках 1 и 2, не содержащих Cu. При этом размеры по оси a сохраняются практически неизменными. При увеличении доли меди (образец 4) параметры c становятся меньше — 4.171 нм у PbSb_2Te_4 и 3.046 нм для Sb_2Te_3 .

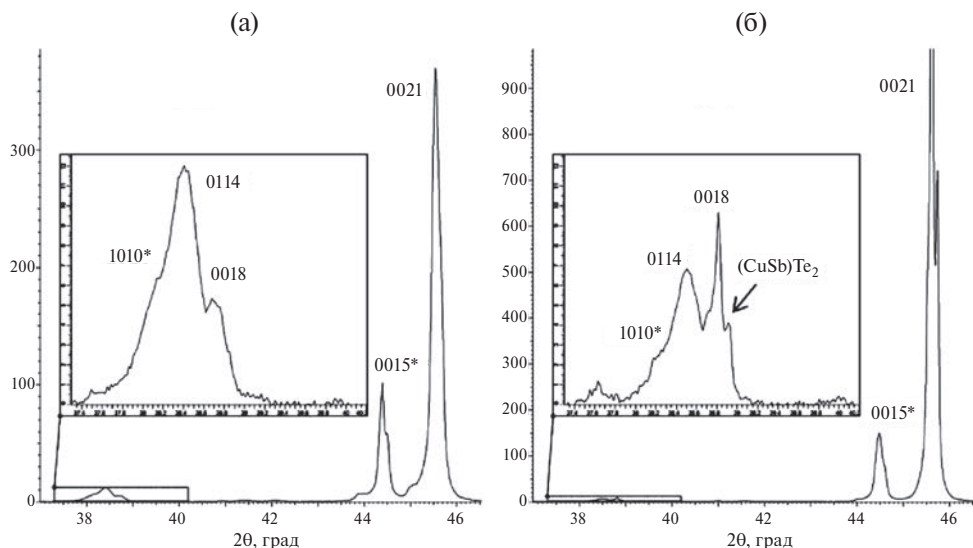


Рис. 5. Участок рентгенограммы легированных образцов с рефлексами фазы $(\text{CuSb})\text{Te}_2$ (линии, отмеченные (*) принадлежат Sb_2Te_3 , не отмеченные – PbSb_2Te_4): А – 0.5 ат. % Cu, Б – 1.0 ат. % Cu.

При этом отчетливо заметно значительное уширение пиков образца 3, содержащего меньшее количество меди и уменьшение их ширины вплоть до расщепления в образце 4.

Вероятнее всего, при небольших содержаниях меди ее атомы, имеющие небольшие по сравнению с Te и Sb размеры (Cu – 0.227 нм, Te – 0.324 нм, Sb – 0.312 нм), располагается в Ван-дер-Ваальсовых межслоевых пространствах, что приводит к увеличению параметра c и значительным микроискажениям решетки.

Так как нет четкого упорядочения в этих отдельных случаях «растворения» Cu в PbSb_2Te_4 и Sb_2Te_3 , разные элементарные слои многослойных структур анализируемых фаз деформируются не одинаково. Это проявляется в асимметрии и даже расщеплении рефлексов типа 003, ориентированных вдоль плоскости скола слитка. С увеличением концентрации Cu до величин 1 ат. % на рентгенограмме появляются слабые рефлексы новых фаз. Одновременно наблюдается сдвиг и уменьшение ширины пиков PbSb_2Te_4 и Sb_2Te_3 . Это может быть связано с тем, что параметры решетки, и, следовательно, концентрация твердого раствора в разных участках распадающегося сплава различны.

Вероятно, часть атомов меди покидают межслоевые пространства в структурах Sb_2Te_3 и PbSb_2Te_4 и образуют фазу $(\text{CuSb})\text{Te}_2$ с ромбоэдрической структурой $R3m$ (160) и параметрами $a = 0.427$ нм, $c = 2.984$ нм (ICDD PDF2 01-082-6362) (рис. 5). Данная фаза также обладает слоистой структурой и имеет параметр a , близкий параметрам Sb_2Te_3 и PbSb_2Te_4 , что может способствовать ее формированию в межслойных пространствах основных фаз.

Наличие широкого диффузного рефлекса в диапазоне $2\theta = 37\text{--}39^\circ$ может быть связано с тем, что в присутствии атомов меди происходит образование сложной фазы типа $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$, не определяемой в нелегированных слитках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы образцы композитного материала PbSb_2Te_4 , полученные методом Чохральского. Получено подтверждение многофазности синтезированных структур на основе анализа спектров отражения и комбинационного рассеяния. По результатам рентгенографических исследований продемонстрировано преобладание фаз PbSb_2Te_4 (около 70–80%) и Sb_2Te_3 (до 20–30%) с ромбоэдрической симметрией и пространственной группой $R\bar{3}m$. Обнаружены следы фаз $(\text{CuSb})\text{Te}_2$ с ромбоэдрической структурой и гексагональной фазы Sb_2Te_2 .

В образцах, легированных медью при содержании меди в исходной шихте 0.5 атомных процента отмечено снижение концентрации дырок, атомы меди располагаются в Ван-дер-Ваальсовой щели между пакетами основных фаз. При увеличении содержания меди в исходной шихте до 1 атомного процента отмечено образование новой фазы $(\text{CuSb})\text{Te}_2$, в результате чего концентрация носителей далее не снижается.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ravindra N.M., Jariwala B., Bañobre A., Maske A., Thermoelectrics. Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance // Springer International Publishing, Cham, 2019.
2. Xu C., Moore J.E. Stability of the quantum spin Hall effect: effects of interactions, disorder, and Z2 topology // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 045322(10).
3. Moore J.E., Balents L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 121306 (5).
4. Teo J.C.Y., Kane C.L. Topological Defects and Gapless Modes in Insulators and Superconductors // Phys. Rev. B 2010. V. 82. P. 115120 (26).
5. Kane C.L. Condensed matter: An Insulator with a Twist // Nature. 2008. V. 4. P. 348–349.
6. Pesin D., MacDonald A.H. Spintronics and pseudo-spintronics in graphene and topological insulators // Nature Mater. 2012. V.11. P. 409–416.
7. Men'shov V.N., Tugushev V.V., Chulkov E.V. Carrier mediated ferromagnetism on the surface of a topological insulator // J. Exper. and Theoret. Phys. 2011. V. 94 (8). P. 629–634.
8. Grant A. Weird materials could make faster computers. // Science News, Retrieved 2014-07-23. <https://doi.org/10.1038/nature.13534>.
9. Vicarelli L., Vitiello M.S., Coquillat D., Lombardo A., Ferrari A.C., Knap W., Polini M., Pellegrini V., Tredicucci A. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 865–872.
10. Fu L., Kane C.L. Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 096407 (9).
11. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е., Авилев Е.С., Кретьова М.А., Земсков В.С. Синтез и структура слоистых соединений в системах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // Неорг. матер. 2004. Т. 40. № 12. С. 1440–1447.
12. Ikeda T., Ravi V.A., Snyder G.J. Formation of Sb_2Te_3 Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe // Acta Met. 2009. V. 57. No 3. P. 666–672.
13. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Свечникова Т.Е., Житинская М. К., Авилев Е. С., Кретьова М. А., Земсков В. С. Анизотропные термоэлектрические

материалы для термогенераторов на основе слоистых тетрадемитоподобных халькогенидов // Перспективные материалы. 2008, № 2. С. 28–38.

14. Немов С.А., Поволоцкий А.В., Алябьев А.Ю., Андреева В.Д., Ким А. Структура и свойства сплавов PbSb_2Te_4 и $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ // Сборник научных трудов «Нанозифика и Наноматериалы». 2023, С. 23–28.
15. Немов С.А., Блажих Н.М., Андреева В.Д. Описание явлений переноса в PbSb_2Te_4 в двухзонной модели при учете межзонного рассеяния // Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия: Математика. Физика. 2013. № 11 (154), вып. 31. С. 181–189.
16. Пшенай-Северин Д.А., Федоров М.И. Влияние особенностей зонной структуры на термоэлектрические свойства полупроводника // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 9, С. 1559–1562.
17. Boschker J., Galves L., Flissikowski T., Lopes J., Riechert H., Calarco R. Coincident-site lattice matching during van der Waals epitaxy // Scientific Report. 2015, V. 5, No. 18079
18. Немов С.А., Андреева В.Д., Улашкевич Ю.В., Поволоцкий А.В., Аллахах А.А. Особенности спектров ИК отражения и комбинационного рассеяния кристаллов $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--xSex}$ // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, вып. 10. С. 1197–1202.
19. Romcevic N., Popovich Z., Khokhlov D. Raman-scattering spectra of indium-doped PbTe // Journal of Physics Condensed Matter. 1995, V. 7, No. 26, P. 5105–5109.
20. Evang V., Reindl O., Schäfer L., Rochotzki A., Pletzer-Zelgert P., Wuttig M., Mazzarello R. Thermally controlled charge-carrier transitions in disordered PbSbTe chalcogenides // Advanced Materials. 2022, V. 34, Iss. 3, P. 2106868 (11).
21. Немов С.А., Блажих Н.М., Дема Н.С., Житинская М.К., Прошин В.И., Свечникова Т.Е., Шелимова Л.Е. Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в PbSb_2Te_4 // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 4. С. 463–468.

УДК 661.8

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА (II) И БИОЧАРА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI)

© 2024 г. Шабельская Н. П.^{1,2,*}, Раджабов А. М.¹, Манджиева С. С.²,
Бауэр Т. В.², Минкина Т. М.², Арзуманова А. В.¹

¹Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова,

Россия, 346428, г. Новочеркасск Ростовской обл., ул. Просвещения, 132

²Южный федеральный университет,

Россия, 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42

*e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Проведено изучение возможности синтеза супрамолекулярных композиционных органо-неорганических материалов на основе феррита кобальта (II) и биочаров из рисовой шелухи и лузги подсолнечника. Установлено, что морфология биочара определяет структурные характеристики композита. Синтезированные материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, БЭТ, сканирующей электронной микроскопии. Ферриты кобальта (II) кристаллизуются на поверхности углеродистого носителя в виде пленки, размер кристаллитов составляет 80–96 нм, что ниже, чем для CoFe_2O_4 , полученного по золь-гель технологии. Установлено, что синтезированные композиты проявляют значительную каталитическую активность в процессе разложения пероксида водорода и сорбции соединений хрома (VI) из водного раствора. Увеличение сорбционной способности связано с образованием системы Фентона $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Полученные результаты могут быть востребованы для синтеза инновационных продуктов из отходов сельскохозяйственного производства и применения их в процессах водоподготовки.

Ключевые слова: супрамолекулярные структуры, феррит кобальта (II), процесс Фентона, очистка воды, адсорбция соединений хрома

DOI: 10.31857/S0132665124050071, **EDN:** NSMADM

ВВЕДЕНИЕ

Соединения хрома представляют существенную угрозу для здоровья и жизни живых организмов [1, 2]. Однако в современном производстве подобные вещества широко используют в процессах обработки древесины, электрохимическом нанесении металлов, при производстве пигментов, обработке кожи. Соединения хрома (VI) по токсическому действию на организм человека относят к веществам I класса опасности. В этой связи все больше исследований посвящено изучению возможности очистки почвы и водных растворов от этого поллютанта [3–16]. Одним из основных методов рассматривают адсорбцию [5–15]. Этот метод обладает

рядом преимуществ, таких как простота организации, аппаратного обеспечения, высокая селективность, возможность повторного использования извлеченных соединений.

В настоящее время ведутся активные поиски новых катализаторов и адсорбентов [17–19]. Современные научные тенденции диктуют необходимость получения многофункциональных материалов. Особую группу составляют органо-неорганические супрамолекулярные системы [20–23], которые сочетают в себе свойства, присущие органическим и минеральным веществам.

Оксидные соединения со структурой шпинели широко используют [24–32] для различных технических применений — в качестве сенсоров [24], защиты от микроволнового излучения [25]. Одной из перспективных областей их использования являются фентон-подобные системы, в которых оксидные шпинели хорошо себя зарекомендовали [26–32]. Фотокаталитическая активация для эффективного ускоренного окисления зависит от конструкции фотокатализатора. Как правило, фотокаталитические характеристики материалов могут быть значительно улучшены за счет увеличения их удельной поверхности [33–36], содействия миграции фотогенерированных электронов [37–39] и улучшения использования видимого света [40]. Неорганические фотокатализаторы ограничены в применении из-за относительно невысоких значений удельной поверхности (порядка $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [41, 42]). Органические структуры отличаются низкой механической прочностью и ограниченность применения в процессах окислительной деструкции загрязняющих веществ. Создание органо-неорганических композиционных материалов, обладающих иерархической структурой, поможет получить материалы, проявляющие бифункциональные характеристики, в частности, обладающие развитой поверхностью и полупроводниковой активностью.

Наряду с традиционной сорбцией современной тенденцией можно выделить развитие сорбционных процессов с одновременным переводом соединений Cr (VI) в Cr (III) с понижением класса опасности вещества [3, 10, 16]. С этой целью могут быть использованы Фентон-подобные реакции с участием пероксида водорода [14].

Одной из трудностей создания эффективных сорбционных и каталитических систем является сложность их получения, необходимость использования вредных для здоровья прекурсоров и специализированного оборудования. Например, в работе [3] исходные вещества растворяли в толуоле, добавляли в предварительно нагретую до 80°C смесь поливинилового спирта и CaCl_2 ; суспензию выдерживали в атмосфере азота в течение 6 ч при 80°C . Полученные прекурсоры сушили при пониженном давлении, а затем проводили синтез для привития определенной функциональной группы в толуоле в качестве разбавителя в течение 7 сут, перемешивая магнитной мешалкой при температуре 45°C . Сорбционная емкость этих материалов по ионам Cr (VI) достигала 144.4 мг/г . В исследовании [5] получен адсорбент с максимальной емкостью 55.5 мг/г по следующей технологии: биоуголь и фосфорную кислоту тщательно перемешивали, выдерживали в течение 8 часов для установления равновесия. Далее материал промывали водой до pH 6.5. Высушенный растительный материал подвергали в присутствии раствора хлорида железа (III) ультразвуковой обработке в течение 2 ч, чтобы обеспечить равномерную пропитку железа, после чего высушивали до достижения постоянного веса. Далее проводили пиролиз в атмосфере азота при 700°C в течение 1 ч, промывали до значения pH фильтрата 7. Затем следовала 10-часовая вакуумная сушка. Как видно из приведенных примеров, получение сложных молекулярных

ансамблей на основе органо-неорганических композиционных материалов является сложной технологической задачей, требует использования вредных прекурсоров, длительного времени и больших затрат на термообработку.

В этой связи целью исследования являлось изучение возможности одnoreакторного синтеза органо-неорганических композиционных материалов с иерархической структурой на основе сложных оксидов кобальта и железа, изучение их морфологических особенностей и применение для процесса очистки водных растворов от соединений хрома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения возможности синтеза органо-неорганических композиционных материалов с иерархической структурой использовали биочары, приготовленные методом пиролиза из отходов растениеводства: рисовой шелухи и лузги подсолнечника.

Синтез биочаров. Перед проведением пиролиза биомассу лузги подсолнечника и рисовой шелухи несколько раз тщательно промывали дистиллированной водой, после чего выдерживали при температуре 80 °C в сушильном шкафу в течение суток до полного высыхания. Пиролиз растительной биомассы проводили в муфельной печи в реторте из нержавеющей стали объемом 2.2 л. Реторту наполняли максимально возможным количеством биомассы (с уплотнением с помощью ручного надавливания) для обеспечения бескислородных условий пиролиза. Далее реторту герметично закрывали крышкой с отверстием диаметром 2 мм для отвода летучих веществ и нагревали ступенчато при температурах 100–700 °C с шагом изменения температуры в 200 °C, выдержкой на промежуточных фазах по 20 мин и на конечной – 45 мин. Скорость подъема температуры составляла 11 °C/мин. После завершения процесса пиролиза и охлаждения печи до комнатной температуры, полученные образцы биочара извлекали и помещали в герметичные пластиковые контейнеры.

По данным μ -XRF анализа установлено, что основными химическими компонентами биочаров из исследуемых отходов растениеводства являются оксиды щелочных металлов (K_2O) и оксиды щелочноземельных металлов (CaO и MgO), а также SiO_2 , P_2O_5 и SO_3 (табл. XX). Биочар из шелухи риса отличается высоким содержанием SiO_2 ($87.16 \pm 0.93\%$), биочар из лузги подсолнечника – K_2O ($52.44 \pm 2.30\%$) и CaO ($23.08 \pm 0.86\%$). Выявленные особенности обусловлены повышенным содержанием данных компонентов в самом исходном сырье. Доминирование в золе рисовой шелухи SiO_2 и лузге подсолнечника K_2O показано в исследовании [43].

Синтез кристаллического феррита кобальта (II) проводили по модифицированной золь-гель технологии [44, 45] из нитратов переходных металлов с введением растворов аммиака и лимонной кислоты с последующим термолизом образовавшегося твердого гелеподобного прекурсора. Полученный образец феррита кобальта (II) обозначен образец 1.

Синтез супрамолекулярного композиционного материала проводили с применением технологических приемов, описанных в [46]. Последовательность операций сводилась к следующему. Были приготовлены растворы нитратов железа (III) и кобальта (II) с концентрацией 1 моль/л из соответствующих солей $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В реакционный сосуд загружали биочар

Таблица 1. Химический состав биочаров, полученных из отходов растениеводства, %

Химический состав	Биочар из лузги подсолнечника	Биочар из шелухи риса
MgO	6.58 ± 0.19	1.19 ± 0.12
Al ₂ O ₃	0.76 ± 0.05	0.32 ± 0.03
SiO ₂	4.82 ± 0.21	87.16 ± 0.93
P ₂ O ₅	2.52 ± 0.10	1.40 ± 0.12
SO ₃	3.92 ± 0.16	0.36 ± 0.02
Cl ⁻	3.37 ± 0.08	3.59 ± 0.20
K ₂ O	52.44 ± 2.30	3.42 ± 0.19
CaO	23.08 ± 0.86	1.27 ± 0.13
MnO	0.52 ± 0.06	0.59 ± 0.06
Fe ₂ O ₃	1.95 ± 0.12	0.63 ± 0.05
TiO ₂	0.04 ± 0.001	0.07 ± 0.001

и одновременно при интенсивном перемешивании добавляли растворы в соотношении Fe(NO₃)₃ : Co(NO₃)₂ = 2 : 1, затем последовательно растворы аммиака (25 мас. %) и лимонной кислоты. Количества NH₃ и C₆H₈O₇ составляли 1 : 8.8. Смесь нагревали до полного испарения жидкости, формирования и деструкции твердого пористого геля. Таким образом были получены: образец 2 (феррит кобальта (II) / биочар из лузги подсолнечника), образец 3 (феррит кобальта (II) / биочар из рисовой шелухи).

Для изучения фазового состава синтезированных материалов применяли рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-Kα излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 20° до 70°.

Расчет размера кристаллитов проводили по уравнению Шеррера по линии (440) по формуле (1)

$$D = 0.94 \cdot d / (B \cdot \cos\theta), \quad (1)$$

где D – средний размер кристаллов, нм, d – длина волны рентгеновского излучения, нм, B – значение ширины линии пика на половине его высоты, $\cos\theta$ – значение косинуса угла для пика.

Значения рентгеновской плотности (ρ_x , г·см⁻³) были определены по формуле (2):

$$\rho_x = Z \cdot M / (N_a \cdot a^3), \quad (2)$$

где Z – число молекул в элементарной ячейке шпинели ($Z = 8$), M – молекулярная масса шпинели, г·моль⁻¹, N_a – постоянная Авогадро, моль⁻¹, a – параметр решетки, нм.

Параметр решетки a , нм, рассчитывали по формуле (3) по линии (440):

$$a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (3)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, соответствующее индексам Миллера h , k , l .

Значения межионного расстояния L (нм) для А- и В-позиций решетки шпинели рассчитывали по формулам (4) [47]:

$$L_A^2 = 0.1875a^2, L_B^2 = 0.125a^2, \quad (4)$$

где a — параметр элементарной ячейки, нм.

Химический состав биочаров определяли методом микрорентгенофлуоресцентного анализа (μ -XRF) на спектрометре μ -XRF M4 TORNADO (Bruker Nano GmbH, Billerica, Массачусетс, США), оснащенном оптической камерой с увеличением $100\times$ и поликапиллярной линзой с возможностью фокусировки до 25 мкм, и полупроводниковым двойным детектором XFlash® 30 мм². Измерения проводили в 15 точках каждого образца. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 30 сек. Затем среднее содержание элементов рассчитывали для каждого образца.

Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Съемку изображений вели при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

Количество образовавшегося композита рассчитывали по массе образовавшегося материала по отношению к теоретически возможной массе продукта термолитиза.

Определение площади поверхности проводили на аппарате ChemiSorb 2750 В. Изотермы физической адсорбции азота были получены при 77 К. До измерения образцы подвергали дегазированию.

Изучение адсорбционной активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе дихромата калия с концентрацией 5 ммоль/л аналогично описанному в [48]. При этом 5 мл исходного раствора дихромата калия пропускали через реакционную колонку, содержащую 2 см³ адсорбента. Далее через колонку пропускали 5 мл деионизированной воды и проводили определение содержания дихромат-иона в промывном растворе. Определение проводили по собственной окраске раствора фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4.2 с длиной волны 364 нм.

Степень очистки (N) вычисляли по формуле (5)

$$N = n \cdot 216 / m_0, \quad (5)$$

где n — количество десорбированных ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, моль, 216 г/моль — молярная масса дихромат-ионов, m_0 — масса использованного композита, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, в приведены микрофотографии полученных образцов биочаров. В табл. 2 приведены их геометрические характеристики. В целом, биочары из рассматриваемых отходов производства имеют продолговатую структуру, но из лузги подсолнечника форма гранул более плоская и широкая.

Выход композиционного материала с биочаром из шелухи риса выше. Это может быть связано с более рыхлой структурой биочара из лузги подсолнечника (об этом можно судить по величине насыпной плотности), что приводит к его меньшей термической устойчивости и большим потерям в процессе термолитиза.

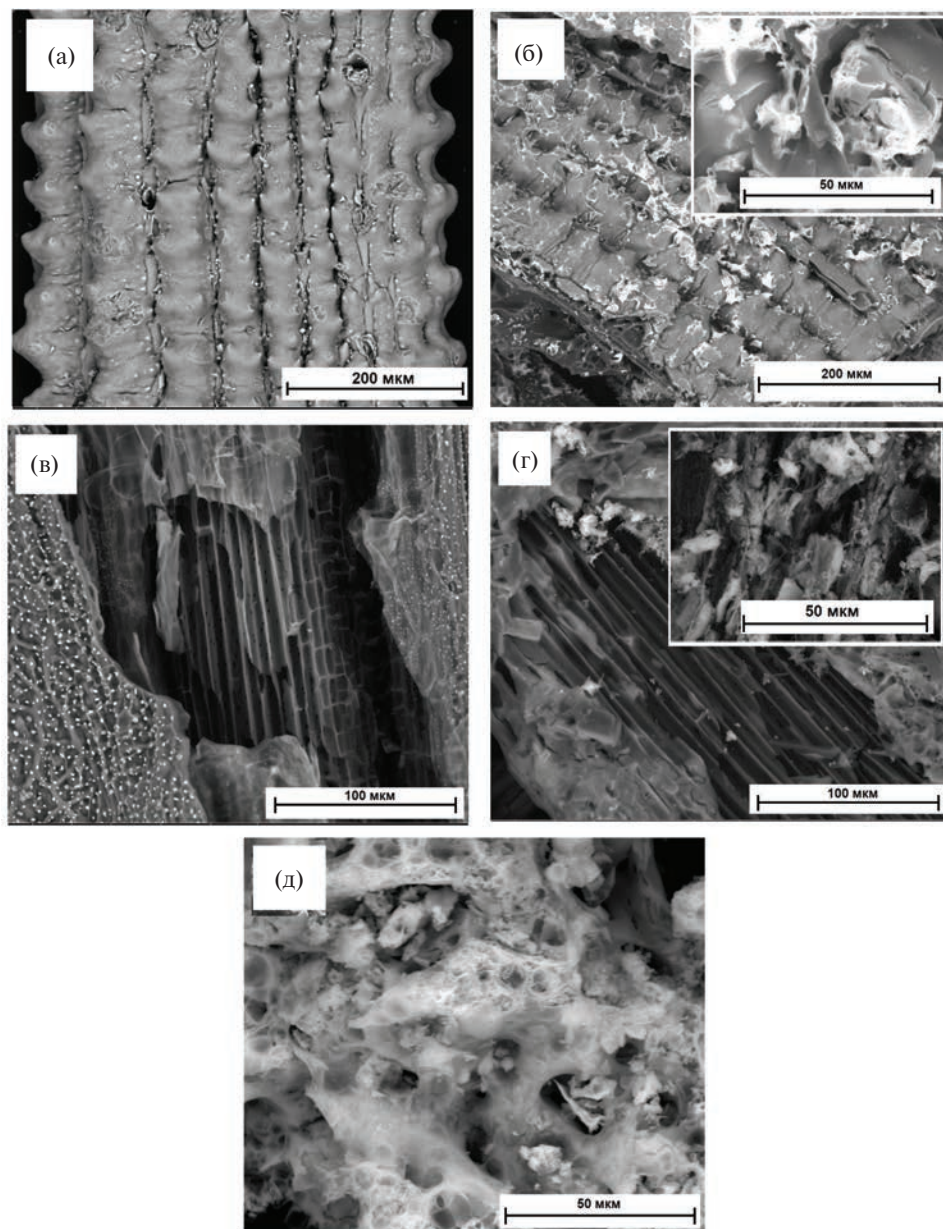


Рис. 1. СЭМ-изображение биочаров из шелухи риса (а), лузги подсолнуха (в), композиционных материалов CoFe_2O_4 /биочар из шелухи риса (б), CoFe_2O_4 /биочар из лузги подсолнечника (г), CoFe_2O_4 , полученного по золь-гель методу (д).

После термолиза во всех образцах на рентгенограмме (рис. 2) присутствуют линии, характеризующие фазу шпинели CoFe_2O_4 (PDF Number 010-74-6403). В образце 1 дополнительно присутствует оксид железа (III) (PDF Number: 010-76-8395). По результатам анализа рентгенограмм образцов рассчитанные значения

Таблица 2. Морфология биочаров

Носитель	Размер гранул носителя, мм	Площадь, мм ²	Насыпная плотность, г/мл	Выход композита, %
Биочар из лузги подсолнечника	5.7 × 0.6	3.4	0.10	71.0
Биочар из рисовой шелухи	6.0 × 0.5	3.0	0.14	97.2

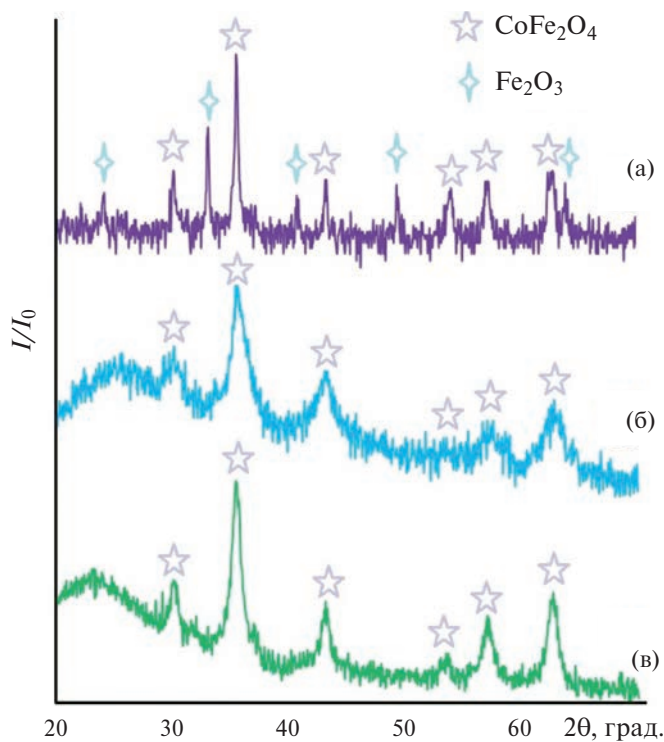


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных материалов: а – феррит кобальта (II); б – феррит кобальта (II) / подсолнух, в – феррит кобальта (II) / рис.

параметров кристаллической решетки, обращенности, длин связей приведены в табл. 3. На рис. 1б, г, д приведены микрофотографии синтезированных материалов. Как видно из полученных результатов, феррит кобальта (II) имеет близкие значения структурных характеристик вне зависимости от того, является ли он отдельно полученным веществом или входит в состав композита: величины рентгеновской плотности, объема элементарной ячейки, межатомные расстояния различаются в пределах 1%. Это может быть связано с близкими условиями синтеза, что приводит к формированию однотипных соединений. Однако размер кристаллитов для феррита кобальта (II) в составе органо-неорганического композиционного материала меньше на 9–25% по сравнению с «чистым» CoFe_2O_4 .

Таблица 3. Характеристика синтезированных материалов

Образец*	a , нм	λ	ρ_x , г·см ⁻³	V , (нм) ³	L_A , нм	L_B , нм	D , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
1	0.8394	0.07	5.28	0.591	0.3635	0.2971	106	15.8
2	0.8370	0.45	5.33	0.586	0.3624	0.2963	80	54.4
3	0.8386	0.20	5.30	0.590	0.3631	0.2969	96	44.2

* Образец 1 – CoFe_2O_4 , образец 2 – CoFe_2O_4 / биочар из лузги подсолнечника, образец 3 – CoFe_2O_4 / биочар из рисовой шелухи.

Также значительно (в 2.8–3.4 раза) увеличивается удельная площадь поверхности композита по сравнению с индивидуальным веществом. Это может быть связано с влиянием морфологии биочаров.

На микрофотографиях синтезированных материалов (рис. 1) видно, что «чистый» феррит кобальта (II) и композиционные материалы имеют различную морфологию. В первом случае образуются пористые округлые материалы. При формировании композиционного материала образуются биоподобные структуры, феррит кобальта (II) образует на поверхности тонкую пленку, повторяющую морфологию биочара. Такой внешний вид может быть связан с образованием супрамолекулярных структур. Схематически образование феррита кобальта (II) на поверхности биочара может быть представлено следующим образом (рис. 3). В процессе синтеза феррита кобальта (II) при смешивании растворов нитратов переходных металлов и аммиака наблюдали образование аморфного осадка, что может быть связано с получением смеси гидроксидов кобальта (II) и железа (II) по реакциям (6, 7).

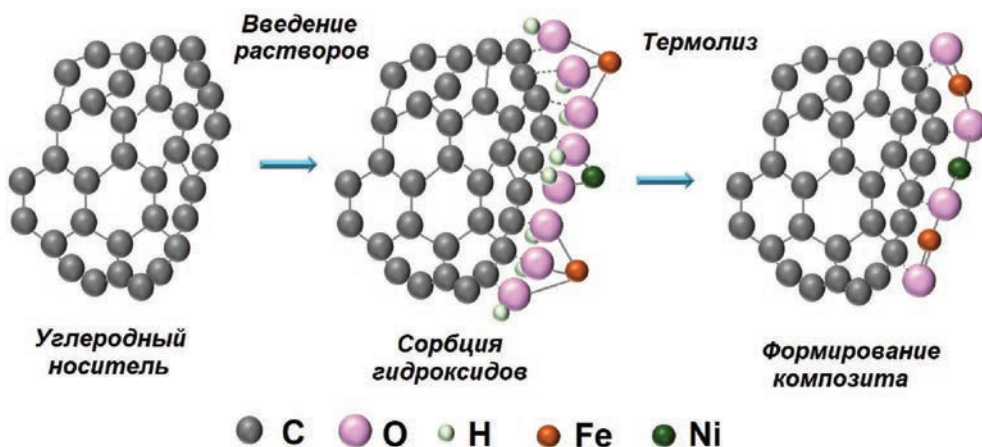
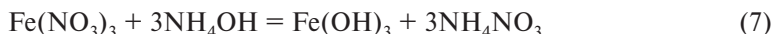
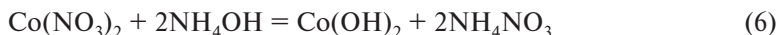
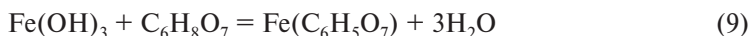
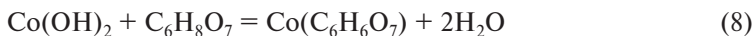


Рис. 3. Схематическое изображение процесса формирования композиционного материала.

Далее происходит сорбция гидроксидов на поверхности биочара за счет притяжения положительно заряженной поверхности органического вещества [49] и отрицательно заряженных ионов кислорода. При введении раствора лимонной кислоты формируются цитраты по реакциям (8, 9).



При дальнейшей термообработке наблюдали образование вязкого геля, который постепенно переходил в хрупкий пористый материал. В этом случае лимонная кислота выступала в двойной роли: как органическое топливо и диспергирующий агент, препятствующий образованию крупных частиц феррита кобальта (II). По окончании термообработки наблюдали образование порошка черного цвета.

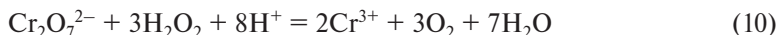
Феррит кобальта (II) принадлежит к структурному типу шпинели, в котором плотнейшая упаковка атомов кислорода образует октаэдрические (В-позиции) и тетраэдрические (А-позиции) пустоты. Распределение катионов кобальта и железа по указанным позициям (параметр обращенности λ) связан с условиями формирования материала:



Возможны два крайних случая такого распределения — нормальная $\text{Co}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ и обращенная $\text{Fe}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ шпинели. В реальных оксидных шпинелях распределение катионов носит промежуточный характер. Для синтезированных шпинелей были рассчитаны значения λ (табл. 2). Получено, что наибольшей степенью обращенности обладает феррит кобальта (II) в составе композита с биочаром из лузги подсолнечника.

Для изучаемых материалов был проведен эксперимент по удалению соединений хрома (VI) из водного раствора. Результаты представлены в табл. 4. Согласно полученным результатам, адсорбционная емкость «чистого» феррита кобальта (II) по соединениям хрома (VI) не высока — 0.99 мг/г, для композиционных материалов эта величина выше на 25–87% и сопоставима с полученными значениями других авторов (2–18 мг/г [50, 51]). По сравнению с биочарами адсорбционная емкость композиционных материалов выше на 7–11%. Таким образом, можно отметить факт наличия синергизма свойств органической и неорганической составляющей супрамолекулярного композита в отношении изучаемого процесса.

При введении в систему раствора пероксида водорода наблюдали процесс обильного выделения газообразных веществ, раствор изменял окраску с желто-оранжевой на коричневую. Следует предположить, что окраска раствора обусловлена присутствием совместно ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (желто-оранжевый цвет) и Cr^{3+} (сине-зеленый цвет) или CrO_2^- (изумрудно-зеленый цвет) в результате протекания окислительно-восстановительных процессов (10), (11).



или



Таблица 4. Адсорбционная емкость (N) по соединениям хрома (VI) композиционных материалов, ферритов и биочаров

Образец	N , мг/г
CoFe_2O_4	0.99
Биочар из лузги подсолнечника	6.48
Биочар из рисовой шелухи	4.32
CoFe_2O_4 / биочар из лузги подсолнечника	6.98
CoFe_2O_4 / биочар из рисовой шелухи	4.90
CoFe_2O_4 (действие H_2O_2)	1.06
CoFe_2O_4 / биочар из лузги подсолнечника (действие H_2O_2)	186
CoFe_2O_4 / биочар из рисовой шелухи (действие H_2O_2)	139

После завершения процесса (окончанием считали момент прекращения выделения газообразных веществ) раствор имел желтовато-зеленоватую окраску. Изменение валентного состояния хрома приводит к увеличению его адсорбции на поверхности феррита и композиционного материала, сорбционная емкость «чистого» феррита кобальта (II) увеличивается примерно на 7%. Для композиционных материалов наблюдали существенное изменение сорбционной емкости (в 140–170 раз).

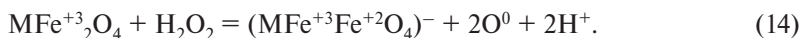
Можно предположить, что феррит кобальта в составе супрамолекулярного композиционного материала выступает катализатором разложения пероксида водорода, вследствие чего происходит восстановление дихромат-иона в соединения хрома (III). Образовавшиеся частицы легче сорбируются на поверхности композиционного материала. Одновременно под действием высоко активного молекулярного кислорода, выделяющегося в момент разложения пероксида водорода, происходит процесс окисления соединений Cr (III) в Cr (VI) (12):



Увеличение степени очистки может быть связано с протеканием следующих реакций: образование системы Фентона $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (13):



Под действием пероксида водорода поверхность феррита MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) приобретает отрицательный заряд (14):



Подобный эффект наблюдали в работе [52]. На поверхности отрицательно заряженного феррита происходит хемосорбция ионов Cr^{3+} , образовавшихся в ходе реакции (10).

Наиболее высокие значения по очистке водного раствора показал супрамолекулярный композиционный материал CoFe_2O_4 /биочар из лузги подсолнечника. Это может быть связано по меньшей мере с двумя факторами: более высокой дисперсностью феррита кобальта (II) и его степенью обращенности. Первое обстоятельство является широко известным научным фактом: повышение

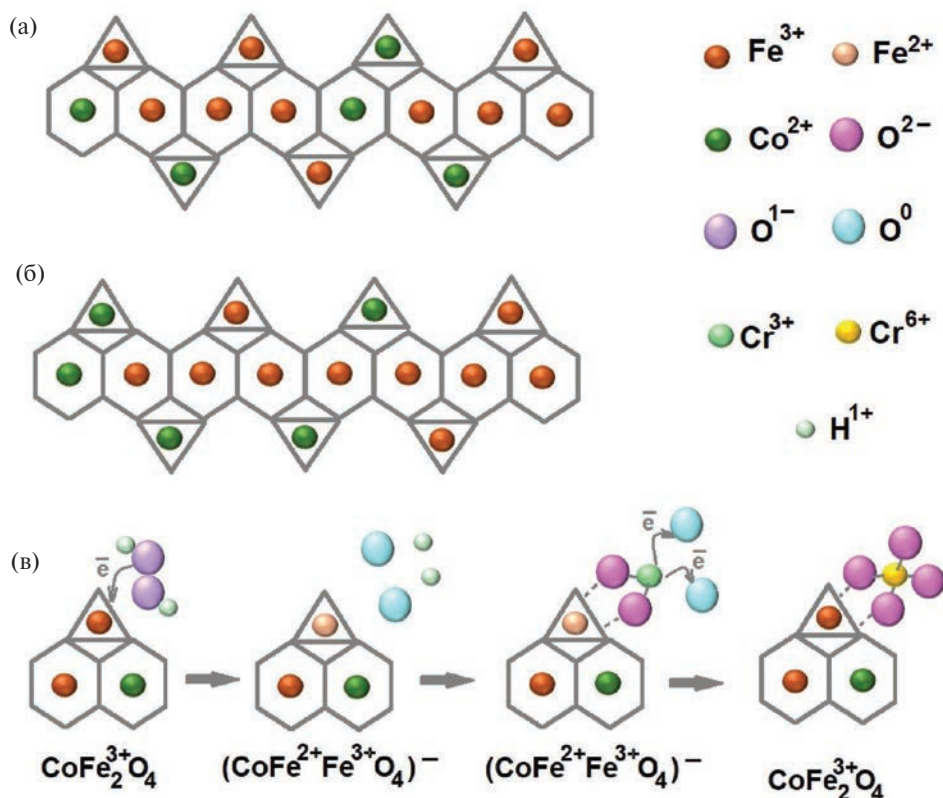


Рис. 4. Схематическое изображение распределения катионов по узлам решетки шпинели (а, б) в феррите кобальта и Фентон-подобного процесса (в).

каталитической и адсорбционной способности материалов с увеличением площади контакта поверхности активного материала в гетерофазном процессе.

Второй фактор — влияние степени обращенности феррита кобальта (II) на полноту протекания процесса катализа и сорбции — может быть связан с более удачным распределением катионов по узлам кристаллической решетки и доступностью катионов железа для реакции. Согласно проведенным расчетам (табл. 2), длины связей (Fe-O) в А-позиции шпинельной решетки больше, чем в В-позициях. Это облегчает возможность реакции взаимодействия ионов железа (III) с пероксидом водорода. На рис. 4 приведено схематическое изображение распределения катионов в CoFe_2O_4 в композите с биочаром из лузги подсолнечника (рис. 4а), $\lambda = 0.45$, $\text{Co}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}[\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{1.55}]\text{O}_4$ и с биочаром из рисовой шелухи (рис. 4б), $\lambda = 0.2$, $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}[\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}]\text{O}_4$. В первом случае доступность ионов железа, занимающих тетраэдрические позиции решетки шпинели, более чем в 2 раза выше, что может служить объяснением более полного протекания реакции катализа и затем сорбции.

Полученные результаты могут быть полезны для выбора направления синтеза материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах хромсодержащие растворы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено изучение процесса синтеза феррита кобальта (II) и супрамолекулярных композиционных органо-неорганических материалов на его основе. Показано, что формирование феррита кобальта (II) на поверхности биочаров из лузги подсолнечника и шелухи риса сопровождается образованием объемных иерархических структур, геометрия которых определяется морфологией биочара.

Установлено, что полученные композиты проявляют значительную каталитическую активность в Фентон-подобном процессе, что сопровождается повышением адсорбционной емкости по ионам хрома (VI) из водного раствора. Используя подобные материалы, можно одновременно с удалением ионов Cr (VI) из раствора снижать их токсическое действие за счет перехода в форму Cr (III). Полученные результаты могут быть востребованы для синтеза инновационных продуктов из отходов сельскохозяйственного производства для применения в системах водоочистки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Финансирование: проект Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории в рамках межрегионального НОЦ Юга России (FENW-2024-0001).

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнение микроскопических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pavesi T., Moreira J.C.* Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans // *J. Appl. Toxicol.* 2020. V. 40. P. 1183–1197.
2. *Guo S., Xiao C., Zhou N., Chi R.* Speciation, toxicity, microbial remediation and phytoremediation of soil chromium contamination // *Environ. Chem. Lett.* 2020. V. 1. P. 3.
3. *Filipowiak K., Wieszczycka K., Buchwald T., Nowicki M., Wojcik G., Aksamitowski P., Staszak K.* Reduction-adsorption of chromium (VI) by using IL-imprinted resin -innovative solution for water purification // *Journal of Molecular Liquids.* 2021. V. 343. N 116977.
4. *Wang J.Z., Wang H.H., Yang S., Zhou G.Q., Mu Y.H.* Purification of heavy metal chromium in saturated sand by artificial freezing: Mechanism and method optimization // *Research in Cold and Arid Regions.* 2022. V. 14. Is. 6. P. 370–376.
5. *Cai Y., Yang J., Ran Z., Bu F., Xu C., Shaaban M., Peng Q.* Optimizing Typha biochar with phosphoric acid modification and ferric chloride impregnation for hexavalent chromium remediation in water and soil // *Chemosphere.* 2024. N 141739.
6. *El-Shahawi M.S., Saigl Z.M., Alwael H., Al-Hawiti W.S., Dabi M.M., Al-Malki A.A.* Impact of Ag and α Fe₂O₃ nanosized material impregnated polyurethane foam solid platforms for removal

- of chromium (VI) in water: Kinetics, thermodynamic, and reusability // *Results in Chemistry*. 2024. V. 7. N 101361.
7. Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В. Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “пористое стекло–ZnO–Ag” и нанопорошка ZnO–Ag // *Физика и химия стекла*, 2022, Т. 48, № 1. С. 16–26.
 8. Khan M., Din I., Aziz F., Qureshi I.U., Zahid M., Mustafa G., Sher A., Hakim S. Chromium adsorption from water using mesoporous magnetic iron oxide-aluminum silicate adsorbent: An investigation of adsorption isotherms and kinetics // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2023. V. 7. N 100368.
 9. Mahpishanian S., Ahmadian-Alam L., Foudazi R. Porous polymer nanocomposites containing single-walled carbon nanotubes for chromium (VI) removal from water // *Reactive and Functional Polymers*. 2023. V. 192. N 105719.
 10. Priyadarshini M., Rekha E., Sathish A., Nithya K. The relative performance of gelatin hydrogels doped with nanostructured transition-metal ferrites for chromium (VI) removal: Packed bed column studies and insights into reduction mechanisms // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. V. 137. P. 144–161.
 11. Reshma S.P., Aparna N., Meril M. Hexavalent chromium removal using reduced graphene oxide-zinc oxide composite fabricated via simple pyrolysis method // *Applied Surface Science Advances*. 2024. V. 19. N 100535.
 12. Ozcelik E., Mercan E.S., Erdemir S., Karaman M., Tabakci M. Calixarene-tethered textile fabric for the efficient removal of hexavalent chromium from polluted water // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 626. N 127045.
 13. Iji J.O., Ibrahim F.B., Argungu A.S., Obada D.O. Development and optimization of hydroxyapatite/kaolin-based ceramic materials as potential adsorbents for water purification // *Environmental Advances*. 2023. V. 13. N 100419.
 14. Jia Y., Qing Y., Feng B., Zhong Y., Dai L., Wang M. Green redox separation and efficient extraction of vanadium and chromium from leaching solution of chrome-vanadium slag // *Separation and Purification Technology*. 2024. V. 343. N 127098.
 15. Masuku M., Nure J.F., Atagana H.I., Hlongwa N., Nkambule T.T.I. Advancing the development of nanocomposite adsorbent through zinc-doped nickel ferrite-pinecone biochar for removal of chromium (VI) from wastewater // *Science of The Total Environment* 2024. V. 908. N 168136.
 16. Zuo H., Xia Y., Liu H., Liu Z., Huang Y. Preparation of activated carbon with high nitrogen content from agro-industrial waste for efficient treatment of chromium (VI) in water // *Industrial Crops and Products*. 2023. V. 194. N 116403.
 17. La D.D., Dang T.D., Le P.C., Bui X.T., Chang S.W., Chung W.J., Kim S.C., Nguyen D.D. Self-assembly of monomeric porphyrin molecules into nanostructures: Self-assembly pathways and applications for sensing and environmental treatment // *Environmental Technology & Innovation*. 2023. V. 29. N 103019.
 18. Liu L., Song R., Wu Y., Song X., Song J., Chen M., Nie Y., Wang C., Wan J. Efficient selective aerobic oxidation of sulfides by molecular dipole modulation in methylphosphate-substituted perylene diimide supramolecular polarization photocatalyst // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024. V. 663. P. 775–786.
 19. Umar A., Kumar R., More P.S., Ibrahim A.A., Algadi H., Alhamami M.A., Baskoutas S., Akbar S. Polyethylene glycol embedded reduced graphene oxide supramolecular assemblies for enhanced room-temperature gas sensors // *Environmental Research*. 2023. V. 236. Part 2. N 116793.
 20. Adelpour T., Amini M., Shahverdi A.R., Mojtavavi S., Faramarzi M.A. Enzymatic dual-faced Janus structures based on the hierarchical organic-inorganic hybrid matrix for an effective bio-removal and detoxification of reactive blue-19 // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. V. 257. Part 1. N 128493.
 21. Liu L., Yan F., Liu H., Zhang M., Jin L., Xiao L., Ao Y. Construction of hierarchical “organic-inorganic” structure by self-assembly to enhance the interfacial properties of epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2021. V. 210. N 108802.

22. Zoubi W.A., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 356. P. 850–856.
23. Ban Q., Liu Y., Liu P., Li Y., Qin Y., Zheng Y. Hierarchically nanostructured carbon nanotube/polyimide/mesoporous Fe₂O₃ nanocomposite for organic-inorganic lithium-ion battery anode // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 335. N 111803.
24. Ma P., Li X., Zhang Y., Han L., Xu Y. Hierarchical spinel-type corn-like MGa₂O₄ (M = Ni, Co) architectures for selective triethylamine gas sensors // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. V. 133. N 105993.
25. Mazurenko R., Prokopenko S., Godzierz M., Hercog A., Makhno S., Szeluga U., Gorbyk P., Trzebiecka B., Kartel M. Synthesis of nanosized spinel ferrites MnFe₂O₄ on the surface of carbon nanotubes for the creation of polymer composites with enhanced microwave absorption capacity // *Applied Materials Today*. 2023. V. 35. N 101972.
26. Zhou X., Meng T., Yi F., Shu D., Li Z., Zeng Q., Gao A., Zhu Z. Supramolecular assisted fabrication of Mn₃O₄ anchored nitrogen-doped reduced graphene oxide and its distinctive electrochemical activation process during supercapacitive study // *Electrochimica Acta*. 2021. V. 370. N 137739.
27. Cai S., Wu J., Mo Y., Dai Y., Liu P., Luo J., Zhang C., Liu Y., Liu J., Zhang Q., Du F., Wang Y., Chen H. Supramolecular Fe₃O₄-gluconic acid@-cyclodextrin magnetic composite: green synthesis using sucrose and application in removal of p-nitrophenol // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. N 111503.
28. Cancino-Gordillo F.E., Ortiz-Quinonez J.-L., Pal U. Rapid nitrophenol degradation using gel-combustion synthesized nickel/manganese cobaltite (Ni_{1-x}Mn_xCo₂O₄) nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2024. V. 659. N 159873.
29. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С., Красилин А.А. Формирование нанокристаллов Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ в условиях растворного горения: влияние типа “топлива” на структуру и морфологию // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 4. С. 459–470.
30. Томина Е., Куркин Н., Конкина Д. Наноразмерный катализатор ZnFe₂O₄ для очистки сточных вод от красителей окислительной деструкцией // *Экол. и пром. России*. 2022. Т. 26. Вып. 5. С. 17–21.
31. Wu Q., Song Y. Enhanced interfacial charge migration through fabrication of p-n junction in ZnIn₂S₄/NiFe₂O₄/biochar composite for photocatalytic doxycycline hydrochloride degradation // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 453 (1). N 139745.
32. Ansari F., Bazarganipour M., Salavati-Niasari M. NiTiO₃/NiFe₂O₄ nanocomposites: Simple sol-gel auto-combustion synthesis and characterization by utilizing onion extract as a novel fuel and green capping agent // *Mat. Scien. Semicond. Proces.* 2016. V. 43. P. 34–40.
33. Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Влияние условий маннит-нитратного синтеза на фотокаталитические свойства Ф-Bi₈Pb₅O₁₇ // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 672–680.
34. Li W., Zhang H., Huang S., Xu J., Liu L., Li J., Jing J., Zhu Y. Electron-enriched supramolecular PDI-SiO₂ promoting PDS activation for enhanced photocatalytic advanced oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024. V. 340. N 123262.
35. Shi Y., Li J., Wan D., Huang J., Liu Y. Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified g-C₃N₄ for effective degradation of the tetracycline hydrochloride // *Sci. Total. Environ.* 2020. V. 749. N 142313.
36. Miao H., Yang J., Sheng Y.Q., Li W.L., Zhu Y.F. Controlled synthesis of higher interfacial electron transfer graphite-like carbon nitride/perylene-tetracarboxylic diimide heterogeneous for enhanced photocatalytic activity // *Sol. Rrl.* 2021. V. 5. N 2000453.
37. Wang Y., Wang H., Li J., Zhao X. Facile synthesis of metal free perylene imide-carbon nitride membranes for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants in the presence of peroxymonosulfate // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 278. N 18981.

38. Ji Q.Y., Cheng X.Y., Wu Y.J., Xiang W.M., He H., Xu Z., Xu C.M., Qi C.D., Li S.Y., Zhang L.M., Yang S.G. Visible light absorption by perylene diimide for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of bisphenol A // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. N 119579.
39. Zhang H.J., Chen X.J., Zhang Z.J., Yu K.Y., Zhu W., Zhu Y.F. Highly-crystalline triazine-PDI polymer with an enhanced built-in electric field for full-spectrum photocatalytic phenol mineralization // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 287. N 119957.
40. Yang J., Miao H., Li W.L., Li H.Q., Zhu Y.F. Designed synthesis of a p-Ag₂S/n-PDI self-assembled supramolecular heterojunction for enhanced full-spectrum photocatalytic activity // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 6482–6490.
41. Wang J., Wang Z., Dai K., Zhang J. Review on inorganic–organic S-scheme photocatalysts // *J. Mater. Scien. Technol.* 2023. V. 165. P. 187–218.
42. Song M.S., Patil R.P., Hwang I.S., Mahadik M.A., Jang T.-H., Oh B.T., Chae W.-S., Choi S.H., Lee H.H., Jang J.S. In situ fabrication of Ag decorated porous ZnO photocatalyst via inorganic–organic hybrid transformation for degradation of organic pollutant and bacterial inactivation // *Chemosphere*. 2023. V. 341. No 140057.
43. Цветков М.В., Подлесный Д.Н., Зайченко А.Ю., Салганская М.В., Цветкова Ю.Ю., Фрейман В.М., Салганский Е.А. Плавкость золы отходов растениеводства в условиях высокотемпературной переработки // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94. Вып. 3. С. 371–379.
44. Shabelskaya N.P., Arzumanova A.V., Gaidukova Yu.A., Sulima S.I., Vasileva E.V., Yakovenko E.A. Simple single reactor synthesis of nickel (II)–cobalt (II) ferrite composites with biochar and their photocatalytic properties // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2023. V. 14. № 4. P. 045002.
45. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Раджабов А.М., Ульянова В.А., Гайдукова Ю.А. Технологические особенности получения феррита цинка с применением золь–гель-метода // *Неорганические материалы*. 2023. Т. 59. № 3. С. 260–265.
46. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Radjabov A.M., Burachevskaya M., Lobzenko I., Minkina T., Sushkova S. Formation of Biochar Nanocomposite Materials Based on CoFe₂O₄ for Purification of Aqueous Solutions from Chromium Compounds (VI) // *Water (Switzerland)*. 2023. V. 15. Is. 1. No. 93. P. 11.
47. Welter N., Leichtweis J., Silvestri S., Sánchez P.I.Z., Mejía A.C.C., Carissimi E. Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe₂O₄ for photo-Fenton degradation of Rhodamine B // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 90125. P. 163758.
48. Sadeghi S., Mohammadi B.T. Magnetic dispersive micro-solid-phase extraction using Fe₃O₄@AC-DZ nanosorbent for the determination of Cr(VI) in water samples // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021. V. 44. No 1. P. 1–11.
49. Березкин В.И. Процессы переноса заряда в легированном натрием углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 10. С. 1971–1977.
50. Anions K.V., Ryabchenko E.S., Yanovska V.A., Tertykh O.Yu., Kichkiruk, Sternik D. Adsorption Properties of Vermiculite with In Situ–Immobilized Polyaniline with Respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) // *Adsorption Science Technology*. 2014. V. 32. No 1.
51. Xu Q., Feng J., Li L., Xiao Q., Wang J. Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 641. P. 110–118.
52. Zuo J., Han G., Wang W., Huang Y., Liu B., Su S. Study on the Application of Modified MOFs to the Treatment of Simulated Metallurgical Wastewater // *TMS 51st Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*. 2022. P. 863–871.

УДК 54.03

ПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ
 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$

© 2024 г. Тверьянович Ю. С.^{1,*}, Смирнов Е. В.¹, Тверьянович А. С.¹,
Глумов О. В.¹, Толочко О. В.², Касаткин И. А.¹, Томаев В. В.^{1,3}, Абрамович А. А.¹

¹ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр., 26, 198504, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет,
ул. Политехническая, 29 литера Б, Санкт-Петербург, 195251, Россия

³ Санкт-Петербургский технологический институт,
Московский проспект, 24-26/49 литера А, Санкт-Петербург, 190013, Россия
*e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Поступила в редакцию 7.06.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Изучены полупроводниковые твердые растворы в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$. Показано, что моноклинные твердые растворы на основе Ag_2S имеют пластичность, превышающую пластичность сульфида и селенида серебра. Продемонстрирована возможность получения из них холодной прокаткой проволоки и фольги. Изучены концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны и коэффициента Зеебека. Показано, что интенсивная деформация (холодная прокатка) не приводит к изменению параметров температурных зависимостей электропроводности.

Ключевые слова: халькогениды серебра, твердые растворы, пластичные полупроводники, полупроводниковая проволока, полупроводниковая фольга

DOI: 10.31857/S0132665124050085, **EDN:** NSKSIN

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие гибкой электроники нуждается в создании новых полупроводниковых материалов. Полупроводниковые материалы, применяемые в настоящий момент в гибкой электронике, могут быть разделены на три основные группы: неорганические нанокристаллические (включая углеродные), неорганические аморфные и органические полупроводники. Первая группа материалов обладает относительно высокой стабильностью функциональных свойств, но малой гибкостью и пластичностью. Органические полупроводники достаточно пластичны, но их свойства сравнительно быстро деградируют. Аморфные полупроводники, представленные в основном аморфным кремнием, занимают промежуточное положение в этом ряду и имеют трудно регулируемые электронные свойства. Поэтому обнаружение пластичности характерной для металлов у кристаллических полупроводников Ag_2S [1] и Ag_2Se [2, 3] открывает новое направление разработки полупроводниковых материалов для гибкой электроники. Важность этого направления определяется еще тем, что вся имеющаяся электронная промышленность адаптирована к работе с кристаллическими неорганическими

полупроводниками и изменение этой ее направленности сопряжено с огромными проблемами.

Существование пластичных неорганических кристаллических полупроводниковых материалов является парадоксальным. Действительно, полупроводниковые свойства обеспечиваются ковалентным межатомным взаимодействием. Ковалентные связи, как известно, направленные и короткодействующие. Поэтому образованные ими вещества должны быть хрупкими. В [2, 3] этот парадокс объяснен сосуществованием в кристаллах двух подсистем межатомных связей: ковалентные связи металл-халькоген и металлофильные связи металл-металл. Каждая из этих подсистем формирует трехмерную непрерывную сетку. Важность именно природы химического взаимодействия для появления пластичности полупроводниковых веществ подтверждается тем, что введение Ag_2Se в состав халькогенидных стекол также приводит к существенному возрастанию их пластичности [4].

Интерес к системе Ag_2S - Ag_2Se обусловлен следующими причинами. Важным фактором для использования полупроводникового соединения в электронике является наличие областей твердых растворов, позволяющих формировать гетеропереходы. Поэтому для перспектив использования Ag_2S в гибкой электронике имеет большое значение существование обширной области твердых растворов с Ag_2Se (до 60 мол. % Ag_2Se) [5, 6]. Особенно важно то, что Ag_2S в монокристаллическом состоянии имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E_g = 1$ эВ, а Ag_2Se — около 0.1 эВ [7, 8]. Это позволяет менять величину ΔE_g в твердых растворах в широком интервале значений. Интерес к халькогенидам серебра обусловлен также тем, что важным параметром для электроники вообще и гибкой в частности является подвижность носителей. Ее рост позволяет не только повысить быстродействие, но и увеличить разрешение дисплеев. Так, увеличение подвижности носителей в устройствах на основе сложного оксида индия, галлия и цинка (IGZO) по сравнению с традиционно используемым в гибкой электронике аморфным кремнием в 20–50 раз позволило фирме Sharp выпустить в 2016 г. гибкие дисплеи с разрешением 10^3 пикселей на дюйм. Подвижность носителей в IGZO быстро возрастает при увеличении концентрации свободных носителей (n) и стремится к $15 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $n = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [9]. Подвижность электронных носителей в Ag_2Se при комнатной температуре почти на два порядка выше ($1000 \text{ см}^2/\text{Вс}$ [10, 11]).

Знание свойств халькогенидов серебра имеет особое значение для разработки халькогенидных стекол — полупроводниковых материалов ИК оптики. Введение в их состав указанных соединений позволяет не только повысить пластичность стекол [4], способность к релаксации механических напряжений, но и сохранить относительно высокие значения температуры размягчения [12]. Такое сочетание термических и механических свойств стекол существенно повышает их эксплуатационные характеристики.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Синтез халькогенидов серебра проводился из элементарных компонентов: серебра, серы и селена. Качество и марка исходных компонентов приведены в табл. 1.

Исходные компоненты были взвешены на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г и помещены в запаянные кварцевые ампулы, из которых был откачан воздух до вакуума 10^{-4} мм. рт. ст. Синтез производился в муфельной печи при

Таблица 1. Чистота использованных реактивов

Вещество	Марка реактива	Чистота, %	Вероятные примеси
Серебро	Аффинированное	99.99	Cu, Pt, Pd, Fe
Селен	осч 17-3	99.997	S, Al, Sn
Сера	осч 16-4	99.9998	Se, Al, P

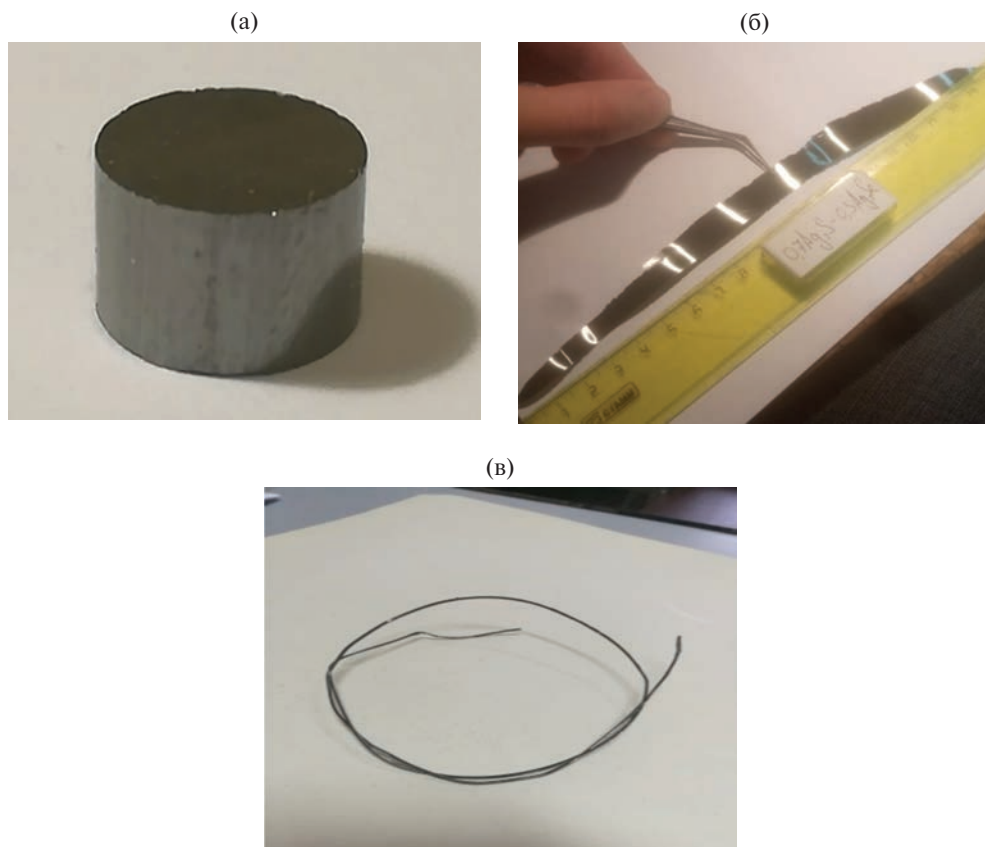


Рис. 1. Образцы твердых растворов в виде цилиндра, полученного прессованием (а), а также в виде фольги (б) и проволоки (в), полученных холодной прокаткой.

температуре 900 °С при постоянном перемешивании в течение 3 ч. Охлаждение ампул проводилось на воздухе.

Для получения цилиндрических образцов полученные слитки подвергались прессованию под давлением 20 МПа. Пример полученного образца приведен на рис. 1а.

Образцы в виде фольги (рис. 1б) и проволоки (рис. 1в) были получены холодной прокаткой. Минимальная толщина фольги составляла 30 мкм и была ограничена точностью регулировки устройства для прокатки.

Метод измерения микротвердости по Виккерсу заключается во вдавливании в образец правильной четырехгранной алмазной пирамиды и измерении

диагонали полученного отпечатка. Микротвердость по Виккерсу определяется по следующей формуле: $H_V = \frac{2P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2}$, где: α – угол между противоположными ре-

брами пирамиды, d – длина диагонали отпечатка, P – величина нагрузки. Время выдержки нагрузки 100 г составляло 10 сек. В качестве результата бралось среднее значение микротвердости для серии из 10 измерений.

Плотность (ρ) исследуемых образцов стекол массой 3–4 г определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле при температуре 25 °С. Плотность толуола была предварительно определена с помощью эталонного образца, в качестве которого использовался монокристаллический германий. Каждый образец взвешивался несколько раз, величиной плотности считалось среднее значение по сумме всех измерений. Точность определения плотности составляет ± 0.001 г/см³.

Для измерения скорости ультразвуковых волн использовался импульсно-фазовый метод. Рабочие частоты зондирующих импульсов составляли 4 МГц для измерения скоростей продольных волн и 2.3 МГц для измерения скоростей поперечных волн. Такой выбор частот обеспечивал согласованность размеров образцов и длин волн.

Образцами для снятия спектров оптического поглощения в видимой и инфракрасных областях спектра служила фольга, полученная холодной прокаткой. В области коротких длин волн (от 500 до 3000 нм) измерения проводились на приборе Shimadzu UV-3600, ширина щели – 5.0. В длинноволновой области (3–25 мкм) измерения проводились на спектрофотометре Bruker Tensor 27.

Измерения РФА проводились на дифрактометре D8 Discover (Bruker, Germany) с использованием монохроматизированного параллельного пучка $\text{CuK}\alpha_1$ излучения. Обработка дифрактограмм методом полнопрофильного моделирования проводилась при помощи ПО Topas 5.0 (Bruker). Микроструктурные характеристики определялись с учетом инструментальных aberrаций при помощи эталонирования по стандартному образцу LaB_6 (NIST SRM 660a), снятому в аналогичных условиях. Под размером кристаллитов здесь понимается объемно-взвешенная средняя длина элементарных колонок (когерентная длина), усредненная по всем направлениям.

Измерения коэффициента Зеебека на цилиндрических образцах диаметром 4.5 мм и высотой 3–4 мм проводились на установке системы PPMS (the Physical Property Measurement System from Quantum Design) с использованием опции теплового переноса (Thermal Transport option). К одному из концов образца подводилось тепло от нагревательного элемента, при этом эффект Зеебека оценивался как отношение разности потенциалов на концах образца к разности температур. Кроме того, измерения коэффициента Зеебека проводились на полученной вальцеванием проволоке сечением 1 мм и длиной 0.5 м. Температура одного из концов поддерживалась на уровне 0 °С, другого – 100 °С. К обоим концам присоединялась проволока хромели или алюмели, на которых измерялась разность потенциалов при помощи обычного цифрового мультиметра.

Исследование электропроводности образцов проводилось методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1 МГц–100 Гц. Для этого использовали потенциостат/гальваностат Autolab PGSTAT302. Объемные образцы для измерений имели цилиндрическую форму: диаметр 4.5 мм, высота 3–4 мм, пленочные образцы были размером 8.5×6.5 мм², толщиной 50–150 мкм. Для получения

Ag-электродов использовали серебряную пасту марки Degussa. Измерения импеданса проводились в диапазоне температур 20–150 °С в ячейке из кварцевого стекла на воздухе. Температура в измерительной ячейке поддерживалась микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ101 (ОВЕН) с точностью ± 0.1 °С и контролировалась цифровым вольтметром 34420A (Agilent) с хромель-алюмелевой термопарой.

Величину сопротивления образцов находили экстраполяцией спектра импеданса на ось активных сопротивлений с использованием программы ZView Scribner Associates, Inc (Version 3.3c). Электропроводность рассчитывали по формуле: $\sigma = \frac{l}{SR}$, где R – сопротивление образца, l – его толщина, S – площадь поперечного сечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокотемпературным синтезом были получены поликристаллические сплавы системы $(1-x)\text{Ag}_2\text{S}-x\text{Ag}_2\text{Se}$. При x от 0 до 0.6 они образуют твердые растворы с моноклинной структурой на основе Ag_2S (твердые растворы I). При x от 0.7 до 1 они образуют твердые растворы с орторомбической структурой на основе Ag_2Se (твердые растворы II) [5, 6]. С целью изучения механических свойств этих сплавов были исследованы концентрационные зависимости скорости распространения поперечных (V_t) и продольных (V_l) ультразвуковых волн, плотности (ρ), а также микротвердости по Виккерсу (H_V) (рис. 2а). Исходя из этих данных, с использованием нижеследующих уравнений были рассчитаны (1–3) коэффициент Пуассона (ν), модуль Юнга (E), параметр Грюнайзена (γ). Эти параметры приведены в табл. 2. Рассчитанная с помощью уравнения (4) пластичность (d_H) по Мильману [13] приведена на рис. 2в.

$$\nu = \frac{2 - a}{2(1 - a)}; a = \left(\frac{V_l}{V_t} \right)^2 \quad (1)$$

$$E = \frac{V_l^2 \rho (1 + \nu)(1 + 2\nu)}{1 - \nu} = 2V_t^2 \rho (1 + \nu) \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \nu}{2 - 3\nu} \right) \quad (3)$$

$$\delta H = 1 - 14.3 \left(1 - \nu - 2\nu^2 \right) \frac{H_V}{E} \quad (4)$$

Микротвердость H_V твердых растворов I уменьшается при введении Ag_2Se вплоть до $x = 0.6$. В то время как введение Ag_2S в Ag_2Se приводит к существенному росту микротвердости (рис. 2а). Это дало основание полагать, что твердые растворы I с моноклинной кристаллической решеткой обладают аномально высокой пластичностью, превосходящей пластичность Ag_2S . Твердые же растворы II, по-видимому, обладают меньшей пластичностью. Интересно сопоставить полученную концентрационную зависимость микротвердости с концентрационной зависимостью энтальпии смешения твердых растворов [5].

Из рис. 2а видно, что при увеличении молярной доли Ag_2Se в твердых растворах $(1-x)\text{Ag}_2\text{S}-x\text{Ag}_2\text{Se}$ от $x = 0$ до 0.6 абсолютная величина энергии смешения

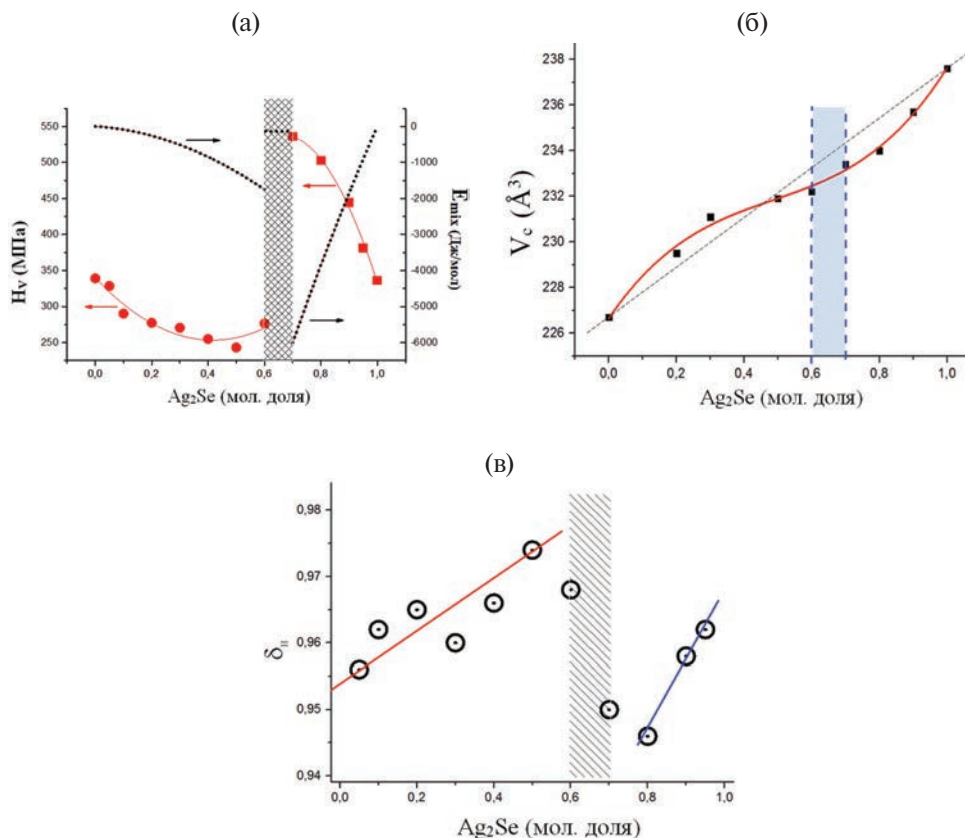


Рис. 2. а – Красные кружки и квадраты – концентрационная зависимость микротвердости для двух областей твердых растворов (наши данные). Пунктирные черные линии – энергия смешения для твердых растворов (I) и (II) при 298 К [5]. Заштрихованная область разделяет твердые растворы на основе Ag_2S и твердые растворы на основе Ag_2Se . б – Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки для двух областей твердых растворов [6]. в – Концентрационная зависимость пластичности по Мильману (наши данные).

(взаимодействия) компонентов увеличивается слабо [5]. Сам факт ее увеличения обусловлен тем, что соотношение смешиваемых компонентов стремится к 1. То же самое, но в гораздо большей степени, происходит в диапазоне от $x = 0.7$ до 1. От $x = 0.6$ до 0.7 компоненты системы не смешиваются, энергия смешения равна нулю. В силу того, что наклон графика в области твердых растворов II гораздо больше, чем в области I можно сделать вывод о том, что раствор на основе Ag_2Se характеризуется более сильным взаимодействием компонентов (и, следовательно, большей степенью их упорядоченности), чем твердый раствор на основе Ag_2S . Это и приводит к уменьшению объема элементарной ячейки по сравнению с аддитивной зависимостью (рис. 2б), в то время как в области твердых растворов I наблюдается, наоборот, некоторое увеличение объема элементарной ячейки. Такое поведение энергии смешения и объема элементарной ячейки хорошо коррелирует с ростом микротвердости при введении Ag_2S в Ag_2Se (область твердых растворов II, см. рис. 2а). В то время как введение Ag_2Se в Ag_2S приводит к некоторому снижению микротвердости. Закономерным результатом такого поведения

Таблица 2. Свойства сплавов в системе $(1-x)\text{Ag}_2\text{S}-x\text{Ag}_2\text{Se}$ (составы, принадлежащие области твердых растворов на основе Ag_2S , выделены жирным шрифтом)

x	V_p , м/сек	V_s , м/сек	Плотность (ρ), г/см ³	Коэффициент Пуассона (ν)	Модуль Юнга (E), ГПа	Параметр Грюнайзена (γ)
0.95	3200	1230	8.20	0.41	35.2	2.8
0.9	3320	1310	8.10	0.41	39.1	2.7
0.8	3140	1270	8.10	0.40	36.4	2.7
0.7	3350	1240	7.92	0.42	34.7	2.9
0.6	3010	1090	7.86	0.42	26.8	2.9
0.5	3140	1100	7.77	0.43	26.7	3.0
0.4	2860	1080	7.70	0.42	25.4	2.8
0.3	2780	1090	7.50	0.41	25.3	2.7
0.2	2950	1140	7.60	0.41	28.0	2.8
0.1	2930	1150	7.50	0.41	28.2	2.7
0.05	2930	1120	7.25	0.42	25.6	2.8

перечисленных свойств является рост пластичности в области твердых растворов I и ее падение в области твердых растворов II (рис. 2в). Поэтому, твердые растворы I могут быть подвергнуты всем видам механической обработки, включая холодную прокатку (рис. 1б, в). Твердые растворы II разрушаются при попытке холодной прокатки, но могут быть подвергнуты прессованию и сверлению.

В работах [14–16] указывается на прямую взаимосвязь между коэффициентом Пуассона и пластичностью не только металлов, но и других материалов. В частности, для металлов наблюдается значительное увеличение пластичности при коэффициенте Пуассона больше 0.32. В этой связи следует отметить, что все значения коэффициента Пуассона, приведенные в табл. 2, превышают это значение. Максимальное значение этого параметра достигает 0.43, что приближается к значению коэффициента Пуассона для абсолютно несжимаемых материалов, таких, например, как вода ($\nu = 0.5$).

Исследуемые материалы представляют интерес не только благодаря своей высокой пластичности. Они являются полупроводниками. Причем, как отмечено во введении, значения ширины запрещенной зоны для крайних компонентов изучаемой системы различаются на порядок. В сочетании с существованием протяженной области твердых растворов I это позволяет надеяться на получение гетеропереходов. Этим объясняется интерес к изучению полупроводниковых свойств указанных материалов.

Изучение спектров оптического поглощения в ближней, средней и дальней ИК области спектра было выполнено на образцах фольги, полученной холодной прокаткой (рис. 3). Их толщина не превышала 150 мкм. Это позволило достичь высоких коэффициентов оптического поглощения и корректно определить край фундаментального поглощения по Тауцу. Определенная таким образом концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны для прямых межзонных переходов действительно демонстрирует ее существенное изменение от 0.9 эВ для чистого Ag_2S до 0.45 эВ для эквимольного твердого раствора (рис. 3).

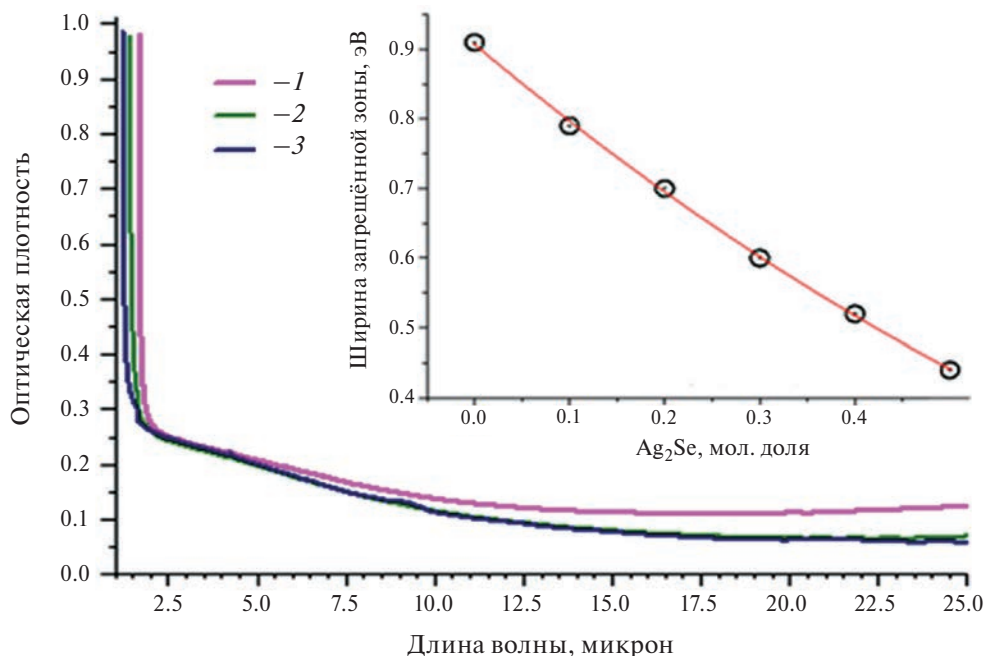


Рис. 3. Обзорный спектр оптического поглощения в ИК диапазоне. 1 – 0.2 Ag₂Se, 2 – 0.1 Ag₂Se, 3 – 0 Ag₂Se. На вставке – концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны.

Спектр оптического поглощения демонстрирует широкую область прозрачности вплоть, по крайней мере, до 25 мкм. Результаты исследования комбинационного рассеяния халькогенидов серебра не обнаруживают Рамановских полос в высокочастотной области вплоть до 200 см^{-1} [17]. Поэтому нельзя исключить, что область прозрачности простирается вплоть до 50 мкм. В интервале длин волн от края фундаментального поглощения до 10 мкм наблюдается хвост рассеяния на кристаллических зернах. Это согласуется с результатами исследования дифракции рентгеновских лучей (табл. 3), согласно которым наиболее вероятным размером кристаллических зерен является 100 нм.

На рис. 4а приведена концентрационная зависимость параметра Зеебека исследуемых твердых растворов. Отрицательный знак свидетельствует об электронной проводимости. Абсолютная величина коэффициента Зеебека, как и следовало ожидать, возрастает с ростом ширины запрещенной зоны. Звездочкой на рисунке отмечено значение коэффициента Зеебека для эквимольного твердого раствора, полученное классическим методом. А именно, холодной прокаткой было получено несколько метров полупроводниковой проволоки. Эта проволока затем была использована для изготовления классических термопар в сочетании с проволоками из различных металлов, для которых известны величины коэффициента Зеебека. Измеренные ТЭДС изготовленных термопар позволили определить величину коэффициента Зеебека полупроводниковой проволоки.

Особый интерес представляют результаты, представленные на рис. 4б. На нем проведено сравнение температурных зависимостей удельной электропроводности

Таблица 3. Сравнение параметров кристаллической решетки для монолитных слитков и для полученной из них холодной прокаткой фольги по данным дифракции рентгеновских лучей

Состав	$\text{Ag}_2(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})$		Ag_2S	
Параметр	слиток	прокат	слиток	прокат
Степень кристалличности, %	86	89	86	93
Размер кристаллических зерен, нм	120(70)	70(20)	160(80)	98(10)
Напряжения, относ. ед.	$8(2) \cdot 10^{-4}$	$7(2) \cdot 10^{-4}$	$5.3(1) \cdot 10^{-4}$	$6.4(1) \cdot 10^{-4}$
Параметры элементарной ячейки				
$a, \text{\AA}$	4.2382(7)	4.2330(6)	4.2261(2)	4.2330(5)
$b, \text{\AA}$	6.9374(8)	6.9456(9)	6.9278(4)	6.9107(6)
$c, \text{\AA}$	8.3332(10)	8.3229(9)	8.2831(4)	8.2905(7)
$\beta, ^\circ$	110.340(4)	110.279(5)	110.563(3)	110.699(5)
Объем элементарной ячейки, $\text{\AA}^3$	229.74(5)	229.53(5)	227.06(2)	226.87(4)

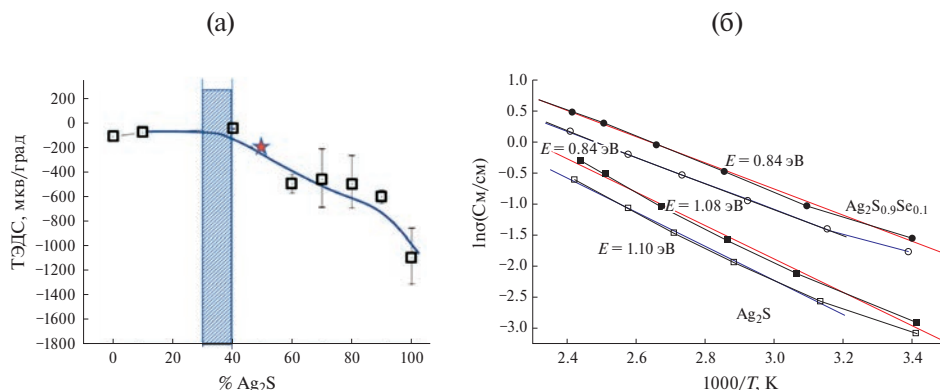


Рис. 4. а – Концентрационная зависимость константы Зеебека. Звездочкой отмечен результат, полученный измерением ТЭС термпар, скрученных из проволоки изучаемого полупроводника и проволок референтных металлов. б – Температурные зависимости удельной проводимости объемных образцов (светлые квадраты и кружки) и полученных из них прокаткой пленочных образцов (темные кружки и квадраты). Состав образцов и энергии активации проводимости указаны на рисунке.

исходных слитков твердых растворов и фольги, полученной из них холодной прокаткой.

Обращает на себя внимание то, что холодная прокатка не привела к изменению ни энергии активации электропроводности, ни ее абсолютной величины. Это означает, что даже столь жесткая деформация не приводит к формированию электрически активных дефектов кристаллической решетки. Нельзя исключить и возможность того, что такие дефекты возникают непосредственно в процессе деформации, но достаточно быстро релаксируют при комнатной температуре.

Об отсутствии значимых изменений кристаллической структуры при механической деформации говорят и результаты исследования дифракции рентгеновских лучей (табл. 3 и рис. 5). Можно говорить о тенденции уменьшения размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и увеличения степени кристалличности

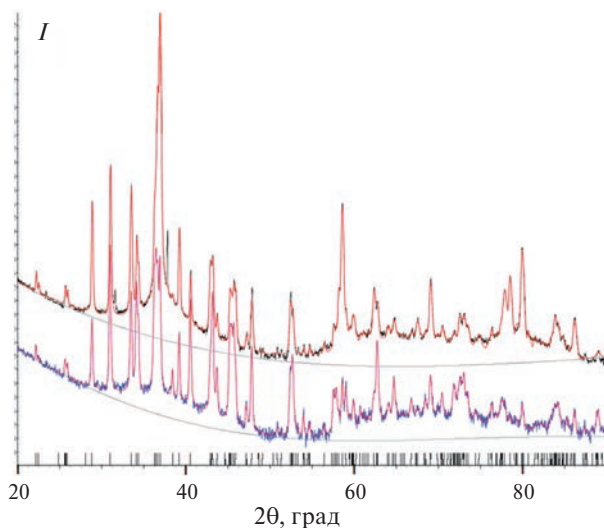


Рис. 5. Сравнение дифрактограмм исходного слитка Ag₂S (нижняя) и фольги, полученной из него холодной прокаткой (верхняя).

в результате механической обработки. Такое изменение морфологии является ожидаемым. Не происходит при этом и значимых изменений микронапряжений кристаллической решетки. Обращает на себя внимание отличная от 1 степень кристалличности образцов. По-видимому, и сульфид и селенид серебра, благодаря металлофильным взаимодействиям, обладают некоторой склонностью к стеклообразованию. В этой связи следует отметить, что авторы [18] наблюдали высокодисперсные ликвационные области в стеклах системы $(\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x})_{1-y}\text{-Ag}_y$, химический состав которых совпадал с соединением Ag₂Se. В работах [19, 20] лазерным напылением были получены стехиометрические пленки Ag₂Se, которые в исходном состоянии были аморфными. Их аморфное состояние является стабильным, и для кристаллизации требуются нагрев до температуры не ниже 150 °С и последующее охлаждение.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана РНФ, грант № 24-23-00140. Измерения выполнены в рамках Научного парка СПбГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi X., Chen H., Hao F., Liu R., Wang T., Qiu P., Chen L. Room-temperature ductile inorganic semiconductor. // *Nature Materials*, 2018. V. 17. N 5. P. 421–426.
2. Tveryanovich Y.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Fadin, Y. A.; Nikolskii A. B. Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 11. P. 2203–2204.

3. *Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S.* Argentophilic Interactions in Argentum Chalcogenides: First Principles Calculations and Topological Analysis of Electron Density.// J. Comput. Chem. 2021. V. 42. № 4. P. 242–247.
4. *Tveryanovich Y.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Pankin D. V., Smirnov E. V., Tolochko O.V., Panov M.S., Churbanov M.F., Skripachev I.V., Shevelko M.M.* Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 6. P. 2743–2751.
5. *Pal'Yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V.* Thermodynamic properties of solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$.// Thermochim. Acta. 2014. V. 575. P. 90–96.
6. *Pingitore N.E., Ponce B.F., Eastman M.P., Moreno F., Podpora C.* Solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 8. P. 2219–2224.
7. *Dalven R., Gill R.* Energy Gap in b- Ag_2Se // PhysRev. 1967. V. 159. P. 645–649.
8. *Zhao Z., Wei H., Mao W.L.* Pressure tuning the lattice and optical response of silver sulfide.// Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. № 26. 261902.
9. *Kimura M., Kamiya T., Nakanishi T., Kenji N., Hideo H.* Intrinsic carrier mobility in amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors determined by combined field-effect technique. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 26. 262105.
10. *Somogyi K., Panine P., Sáfrán G.* Temperature dependence of the carrier mobility in Ag_2Se layers grown on NaCl and SiOx substrates. // Acta Phys. Hungarica. 1994. V. 74. № 3. P. 243–255.
11. *Mi W., Qiu P., Zhang T., Lu Y., Shi X., Chen L.* Thermoelectric transport of Se-rich Ag_2Se in normal phases and phase transitions. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 13. 133903.
12. *Tver'yanovich, Y.S., Fazletdinov, T.R., Tomaev, V.V.* Peculiarities of the Effect of Silver Chalcogenides on the Glass-Formation Temperature of Chalcogenide Glasses with Ionic Conduction.// Russ J Electrochem. 2023. V. 59. P. 567–572.
13. *Milman Y.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V. Golubenko A.A.* // Prog. Phys. Met. 2018. V. 19. № 3. P. 271–280.
14. *Gu X.J., McDermott A.G., Poon S.J., Gary J. S.* Critical Poisson's ratio for plasticity in Fe–Mo–C–B–Ln bulk amorphous steel.// Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 21. 211905.
15. *Yang G.N., Sun B.A., Chen S.Q., Gu J. L., Shao Y., Wang H., Yao K. F.* Understanding the effects of Poisson's ratio on the shear band behavior and plasticity of metallic glasses. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 11. P. 6789–6799.
16. *Sanditov D.S., Mantatov V.V., Sanditov B.D.* Poisson ratio and plasticity of glasses. // Tech. Phys. 2009. V. 54. № 4. P. 594–596.
17. *Ge J.P., Li Y.D.* Ultrasonic synthesis of nanocrystals of metal selenides and tellurides. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 4. P. 911–915.
18. *Mitkova M., Wang Y., Boolchand P.* Dual Chemical Role of Ag as an Additive in Chalcogenide Glasses. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 19. P. 3848–3851.
19. *Tveryanovich Y.S., Razumtcev A.A., Fazletdinov T.R. A. S. Tverjanovich, E. N. Borisov.* Fabrication of stoichiometric oriented Ag_2Se thin film by laser ablation.// Thin Solid Films. 2018. V. 666. P. 172–176.
20. *Tveryanovich Y.S., Razumtcev A.A., Fazletdinov T.R., Krzhizhanovskaya M.G., Borisov E.N..* Stabilization of high-temperature Ag_2Se phase at room temperature during the crystallization of an amorphous film. // Thin Solid Films. Elsevier. 2020. V. 709. № 138187.

УДК 544.022.384.3

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ ЛЮМИНОФОРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРИИ ПЕРКОЛЯЦИИ

© 2024 г. Зеленина Е. В.^{*,1,2}, Сычев М. М.^{1,3}, Снятков И. В.¹, Чуркина А. В.¹¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

Россия, 190013 Санкт-Петербург, Московский просп., 24-26/49

² АО «Радиевый Институт им. В. Г. Хлопина»,

Россия, 197101, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28

³ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
(филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС),

Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2

*e-mail: elena.v.zelenina@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

При синтезе $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ люминофоров (сульфид цинка активированный ионами меди и брома) формируется композитная вюрцитно-сфалеритная структура, а интенсивность свечения и содержание центров свечения в виде донорно-акцепторных пар $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{Br}_{\text{S}}$ достигают максимума при определенной доле вюрцитной фазы в люминофоре. Это подтверждается исследованием фазового состава синтезированных люминофоров и изменениями спектров радиoluminesценции. Наблюдаемый результат предложено объяснить с привлечением представлений теории перколяции, учитывая, что формирование люминофорной матрицы композитного вюрцитно-сфалеритного состава способствует увеличению скорости диффузии ионов активатора и соактиватора (Cu^+ и Br^-) по межфазной границе и формированию центров свечения. Показано, что радиационное воздействие, способствующее образованию структурных дефектов в исходной матрице ZnS , дополнительно повышает интенсивность люминесценции. Применение данного подхода позволяет создавать материалы с оптимальной наноструктурой и высокими целевыми характеристиками.

Ключевые слова: перколяция, сульфид цинка, радиoluminesценция, интенсивность люминесценции, структура люминофора, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0132665124050092, **EDN:** NSKKGX

ВВЕДЕНИЕ

Люминофорами называют вещества, испускающие оптические фотоны под действием различного рода возбуждений. Если испускание оптических фотонов происходит под действием ионизирующего излучения, то такие вещества называются радиolumинофорами. Люминофоры на основе сульфида цинка являются наиболее широко распространенными для радиoluminesценции благодаря хорошей радиационной стойкости, обеспечивающей их эффективность [1]. Радиoluminesцентные светоисточники (РИС) широко применяются в гражданских

областях для изготовления энергосберегающих дорожных знаков, указателей и аварийной подсветки; а также имеют большой потенциал в аэрокосмической и горно-нефтедобывающей отраслях.

Эффективность радиolumинесценции определяется взаимодействием излучения с основой люминофора [2]. При взаимодействии с кристаллической решеткой люминофора поток ионизирующего излучения вызывает в ней процессы ионизации, что приводит к генерации электронов, которые инициируют вторичные столкновения, порождая энергетически нестабильные частицы, мигрирующие в твердом теле, возбуждая своей кинетической энергией центры lumинесценции [3]. Центры lumинесценции образуются при возникновении в кристаллической решетке основы люминофора структурных или примесных дефектов в результате термического диспропорционирования основы люминофора и за счет внедрения при синтезе в кристаллическую решетку основы ионов или атомов посторонних элементов. Согласно общепринятой концепции [4] порошковые радиolumинофоры на основе сульфида цинка относятся к рекомбинационному типу люминофоров, в которых возбуждающее излучение поглощается во всей решетке люминофора и распределяется в ней, а испускание света происходит за счет возбуждения центров lumинесценции в кристаллической решетке.

Учитывая, что для возбуждения радиolumинесценции в настоящее время используют наиболее безопасные низкоэнергетические радионуклиды (чаще всего тритий), распределение центров lumинесценции в цинк-сульфидной люминофорной матрице в значительной степени определяет эффективность РИС. Таким образом, актуален вопрос поиска методов направленного регулирования структуры ZnS -люминофоров для управления дефектностью при синтезе для улучшения радиolumинесцентных характеристик.

К настоящему времени достаточно широко изучалось влияние различных тепловых и нетепловых воздействий на структуру и lumинесцентные характеристики цинк-сульфидных люминофоров, активированных медью и галогеном. В работах [5–7] демонстрировалось управление примесными дефектами при введении активаторов; было показано, что концентрация и тип активаторов влияют на lumинесцентные свойства, однако влияние активаторов на фазовый состав матрицы ZnS глубоко не исследовалось. Также широко изучено влияние различных энергетических воздействий на структуру и дефектность ZnS -люминофоров [6, 8–13] для повышения яркости lumинесценции. Повышение яркости было объяснено тем, что образующиеся в результате облучения дефекты облегчают диффузию активатора вглубь кристаллов люминофора и увеличивают содержание зеленых центров свечения.

В наших предыдущих исследованиях были установлены корреляции фазового состава ZnS:Cu,Br радиolumинофоров со спектрально-яркостными характеристиками при возбуждении ионизирующим излучением трития. Показано, что росту яркости радиolumинесценции способствует формирование композитной сфалеритно-вюрцитной матрицы сульфида цинка с развитой поверхностью раздела фаз, способствующей диффузии активатора и соактиватора и формированию центров радиolumинесценции [14–16]. На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов люминофоров, синтезированных по методике, описанной в [14] без участия и с участием энергетических воздействий.

Для всех исследованных серий люминофоров были прослежены S-образные кривые, демонстрирующие скачкообразное возрастание относительной интенсивности «зеленой» спектральной компоненты при увеличении относительного

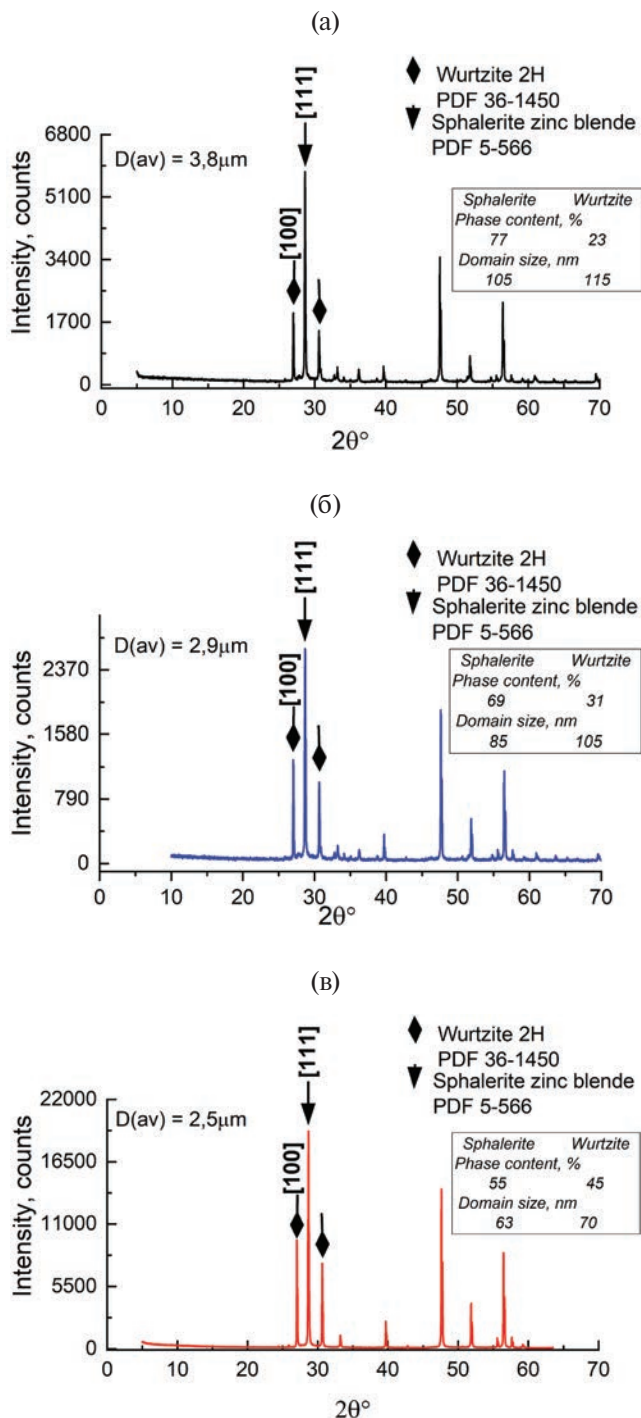


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа ZnS:Cu(0.03), Вг люминофоров, синтезированных: а – без использования ЭЛО; б – из электронно-модифицированной шихты; в – из электронно-модифицированной шихты с повторной ЭЛО готового люминофора.

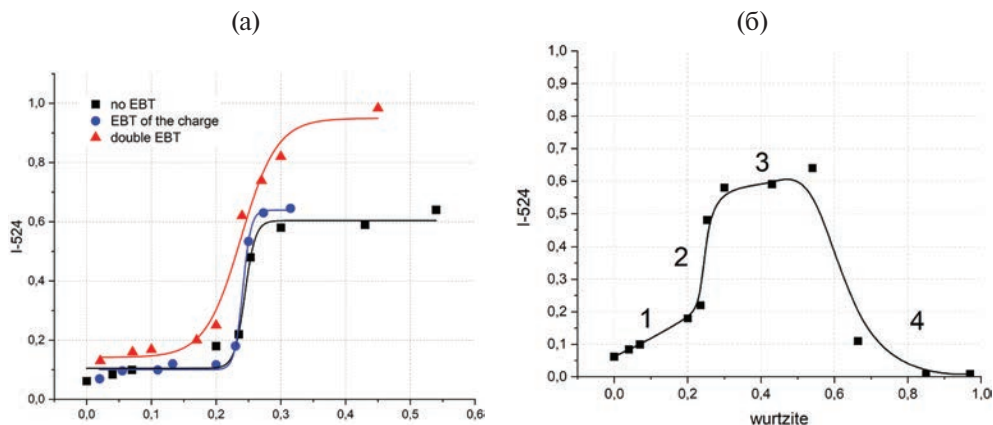


Рис. 2. Зависимость интенсивности «зеленой» полосы в спектре радиолюминесценции от содержания вюрцитной фазы в люминофорах ZnS:Cu,Br: а – серии люминофоров, синтезированных в различных режимах электронно лучевой обработки и без нее; б – серия синтезированная без применения электронно-лучевой обработки.

содержания вюрцитной фазы в люминофоре (рис. 2а). Интересно разобраться в причинах такого немонотонного поведения интенсивности люминесценции, а следовательно, и концентрации центров зеленого свечения (донорно-акцепторные пары $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{Br}_\text{S}^*$) от содержания вюрцита в люминофорной ZnS матрице. Если бы вюрцитная фаза сама по себе способствовала формированию данных центров, то интенсивность монотонно возрастала бы и принимала максимальное значение при 100% содержания вюрцита. На практике, мы имеем участок медленного возрастания интенсивности (участок 2 на рис. 2б), участок резкого возрастания (участок 2, рис. 2б), насыщение и достижение максимума (участок 3, рис. 2б) при 30...35 % содержания вюрцита в системе и дальнейшее снижение интенсивности (участок 4, рис. 2б) при содержании вюрцита более 60%. При большом содержании вюрцита интенсивность свечения резко падает. Не смотря на малое количество данных для больших концентраций вюрцита, бросается в глаза симметричность кривой относительно максимума. Имеющиеся на данный момент представления не позволяют объяснить наблюдаемые результаты.

Объяснение характера этих зависимостей может быть получено с привлечением теории перколяции. Данный подход широко применяется [17–19] для описания, например, электропроводности полимерных композитов, где увеличение концентрации проводящего наполнителя влечет за собой скачкообразное возрастание электропроводности композита при достижении так называемого порога перколяции¹.

Мы имеем дело с люминофором, зерно которого имеет размер 2–5 мкм и состоит из кристаллитов размером 80–110 нм, что установлено по данным рентгеновской дифракции [21]. В то же время известно, что для вюрцитно-сфалеритных ZnS композитов, по крайней мере часть зерен содержит одновременно кристаллиты и вюрцита и сфалерита [22]. В нашем случае можно полагать, что с ростом содержания вюрцитной фазы в сфалеритной матрице сульфида цинка происходит

¹ Порог перколяции – концентрация наполнителя, при которой в композите формируется бесконечный проводящий кластер контактирующих друг с другом частиц от края до края системы, рис. 3.

Таблица 1. Параметры исследуемых серий люминофоров ZnS:Cu,Br

	$C_{(Cu)_2}$, мас. %	Фазовый состав, %		ОКР, нм		$D_{(av)}$, мкм
		Сфалерит	Вюрцит	Сфалерит	Вюрцит	
Без ЭЛО	0.005	46	54	—	—	3.1
	0.01	74.7	25.3	90.44	115.58	3.4
	0.01	70	30	—	—	3.3
	0.01	57	43	—	—	3.4
	0.03	76.5	23.5	105.39	115.72	3.8
	0.05	80	20	117.49	129.00	6.5
	0.1	93	7	115.56	139.00	7.7
	0.2	96	4	128.41	132.00	7.8
	0.4	100	0	116.55	—	9.75
	0.03*	3	97	—	—	5.2
	0.05*	15	85	—	—	6.7
	0.075*	33.6	66.4	—	—	7.6
ЭЛО шихты	0	86.7	13.3	99.31	125.13	4.5
	0.01	72.7	27.3	85.14	127.79	2.4
	0.03	68.5	31.5	105.03	85.67	2.9
	0.05	75	25	105.54	123.79	3.2
	0.075	77	23	87.09	108.43	3.5
	0.1	98	2	99.75	124.11	3.9
	0.2	89	11	110.39	—	5.9
	0.4	94.5	5.5	111.60	—	6.5
	0.6	98	2	130.81	—	8.1
ЭЛО шихты и готового люминофора	0	97.9	2.1	119.02	140.85	4.1
	0.01	70	30	92.85	149.68	2.7
	0.03	55	45	85.14	105.17	2.9
	0.05	73	27	99.44	115.75	3.1
	0.075	76	24	115.42	145.14	3.4
	0.1	76	24	85.06	112.31	4
	0.2	83	17	138.35	—	5.7
	0.4	90	10	138.35	—	6.8
	0.6	92.9	7.1	103.26	—	8

* Образцы синтезированные тем же методом, из тех же материалов, но при температуре 1100 °С.

формирование непрерывного вюрцитного кластера в зерне люминофора с протяженной межфазной границей вюрцит-сфалерит, что способствует увеличению скорости зернограницной диффузии ионов активатора и соактиватора (Cu^+ и Br^-) по межфазной границе и формированию «зеленых» центров свечения $Cu_{Zn}'-Br_S'$.

Материалы. Был проведен анализ зависимости интенсивности радиолюминесценции от содержания вюрцитной фазы для трех серий люминофоров состава ZnS:Cu,Br(сульфид цинка активированный медью и бромом), синтезированных без применения и с применением электронно-лучевого модифицирования

твердофазным способом в восстановительной атмосфере при температуре 950 °С (для получения дополнительных точек (см. рис. 2б) с более высоким содержанием вюрцитной фазы, часть образцов из серии не подвергавшейся ЭЛО были синтезированы при температуре 1100 °С). В качестве исходного материала для приготовления шихт использовался сульфид цинка (99.99% пр-во НПО Люминофор, Ставрополь, Россия). Также в состав шихты входили: CuCl (98.00%, АО «ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия), NH₄Br (99.50%, АО «ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия) и элементарная сера (99.90, АО «ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия). Электронно-лучевая обработка (ЭЛО) осуществлялась в одной серии для шихты перед синтезом, а в другой серии также и после синтеза, для готового люминофора на среднеэнергетическом ускорителе электронов РТЭ-1В (НИИЭФА им. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия) при условиях: $E = 900$ кэВ; доза – 600 кГр. Радиолюминесценция возбуждалась на твердотельном тритиевом источнике активностью < 0.4 Ки (АО Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия).

Качественная и количественная оценка фазового состава была осуществлена на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия) с первичной обработкой дифрактограмм на стандартном программном обеспечении DIFRAC.EVA V5.0 для определения количественного соотношения фаз по методу Ритвелда и определения размера областей когерентного рассеяния с использованием формулы Шеррера. Спектры радиолюминесценции сняты на спектрофлуориметре Solar CM 2203 (Беларусь) и обработаны методом гауссова разложения на полосы в программе OriginPro 2021 (9.8.0) для установления вклада «зеленой» спектральной компоненты. Полный перечень исследуемых образцов с их фазовыми характеристиками приведен в таблице 1.

Метод. В композитных материалах, упомянутых выше, перколяционная задача формулируется для непрерывной среды [20]. Согласно этой задаче, в каждой точке пространства с вероятностью $p = v$ (где v – концентрация наполнителя) проводимость равна проводимости наполнителя (высокая) и с вероятностью $1 - p$ – проводимости матрицы (низкая). Порог протекания (v_c) отвечает концентрации наполнителя, при которой формируется бесконечный проводящий кластер из частиц наполнителя и проводимость резко возрастает, рис. 3.

Вблизи порога протекания проводимость σ двухкомпонентной смеси с биномальным распределением частиц будет равна:

$$\sigma = \sigma_f \cdot (v - v_c)^\beta, \text{ при } v > v_c \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_f \cdot (v_c - v)^{-\beta}, \text{ при } v < v_c \quad (2)$$

где параметр β является коэффициентом, характерным для принятой модели протекания, σ_f – проводимость наполнителя.

Подобный подход можно использовать и в нашем случае для описания роста интенсивности зеленой полосы в спектрах радиолюминесценции, при изменении фазового состава люминофора.

При синтезе ZnS:Cu,Br люминофоров (сульфид цинка, активированный ионами меди и брома) формируется композитная вюрцитно-сфалеритная структура, а интенсивность свечения и содержание центров свечения в виде донорно-акцепторных пар $\text{Cu}_{\text{Zn}}' - \text{Br}_{\text{S}}^\bullet$ достигает максимума при определенной доле вюрцита

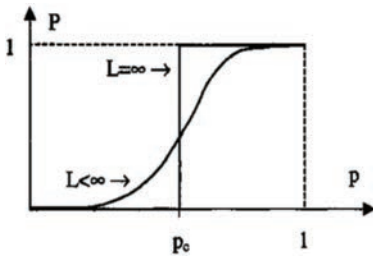


Рис. 3. Порог перколяции как доля заполненных узлов в системе [20].

в люминофоре. Формирование люминофорной матрицы композитного фазового состава способствует увеличению скорости диффузии ионов активатора и соактиватора (Cu^+ и V^{2+}) по межфазной границе вюрцит-сфалерит и формированию центров свечения. Схематически этот процесс проиллюстрирован на рис. 4.

В таком случае уравнения (1) и (2) могут быть модифицированы следующим образом: σ принимает значения I — относительной интенсивности полосы с максимумом при 525 нм в спектре радиolumинесценции; σ может изменяться в пределах от 0 (данная спектральная полоса отсутствует) до 1 (полоса является единственной в спектре); σ обозначается как I_1 и I_2 — максимальное и минимальное значение интенсивности соответственно, которые определяются отдельно для верхней и нижней веток кривой (как доля вклада полосы в общий спектр РЛ); v принимается как w — доля содержания вюрцитной фазы в образце, может изменяться в пределах от 0 (чистый сфалерит) до 1 (чистый вюрцит); w_c — значение содержания вюрцита в люминофоре, при котором происходит резкий рост интенсивности радиolumинесценции (порог перколяции); β — критический индекс, определяющийся параметрами кластера. Преобразованные уравнения, таким образом, могут быть представлены в виде:

$$I = I_1 \cdot (w - w_c)^{\beta_1}, \text{ для верхней ветки } (w > w_c)^2 \quad (3)$$

$$I = I_2 \cdot (w_c - w)^{-\beta_2}, \text{ для нижней ветки } (w < w_c) \quad (4)$$

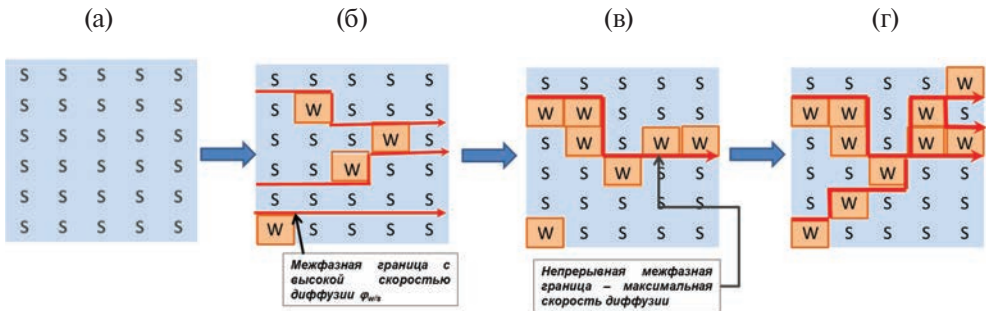


Рис. 4. Схема формирования непрерывного кластера в зерне люминофора: а) зерно (условно квадратное) состоит только из кристаллитов сфалерита (s); б) в зерне появляются кристаллиты со структурой вюрцита (w), поэтому, за счет появления границы раздела вюрцит/сфалерит, скорость диффузии постепенно возрастает; в) порог перколяции — формирование непрерывного трека для диффузии вдоль границы раздела вюрцит/сфалерит, скорость диффузии резко возрастает; г) разрастание перколяционного кластера. Стрелки показывают возможные треки диффузии ионов активатора и соактиватора вдоль границы раздела вюрцит/сфалерит.

² Здесь и далее нижние индексы 1 и 2 применяются соответственно для верхней и нижней веток аппроксимационной кривой.

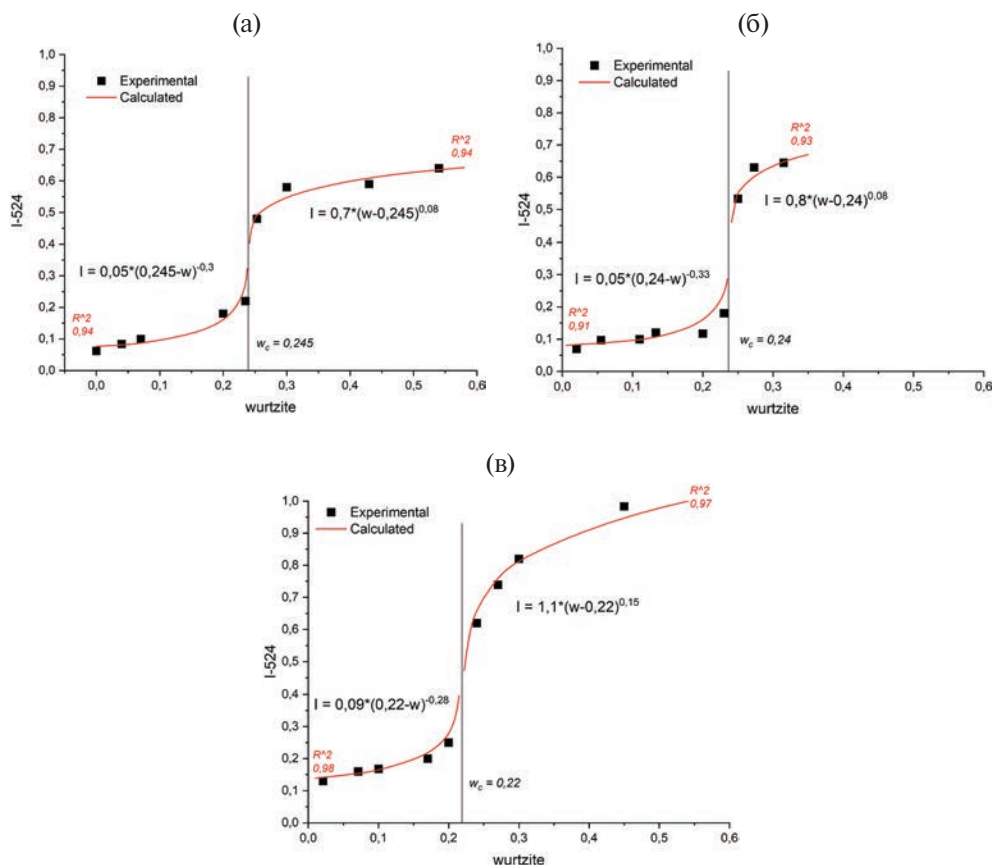


Рис. 5. Аппроксимация $I = f(w)$ по уравнениям теории перколяции; а – образцы, синтезированные без ЭЛО; б – образцы, синтезированные с ЭЛО шихты; в – образцы, синтезированные с ЭЛО шихты и ЭЛО готового люминофора.

При стремлении двух аппроксимационных веток кривой друг к другу, неизбежно возникает Δ – зона перколяции, центром которой будет значение w_c .

Результаты и обсуждение. Используя вышеизложенный подход, определяли w_c из рис. 2а, опираясь на данные рентгенофазового анализа, как значение содержания вюрцита, при котором происходит резкий рост интенсивности. На рис. 5 и в табл. 2 приведены полученные результаты аппроксимации интенсивности радиoluminesценции как функции фазового состава люминофоров по уравнениям теории перколяции ($I = f(w)$) и параметры уравнений для трех исследованных серий люминофоров.

Прежде всего, необходимо отметить достаточно высокие значения коэффициентов корреляции, что говорит об адекватности используемого подхода. Из схемы на рис. 4 следует, что в первом приближении, если размер и форма кристаллитов вюрцита и сфалерита одинаковы (см. далее), то максимальное значение исследуемая функция (относительная интенсивность полосы 524 нм) должна иметь при соотношении фаз 50 : 50, а порог перколяции, соответственно, должен наблюдаться в области между 0 и 50% вюрцитной фазы. Экспериментальные значения порогов перколяции в табл. 2 составили 22–33%, т.е. лежат в данном интервале.

Таблица 2. Результаты аппроксимации $I = f(w)$ по уравнениям теории перколяции.

Параметр	Без ЭЛО	ЭЛО шихт	ЭЛО шихт и люминофоров
β_1	0.08	0.08	0.15
β_2	0.3	0.33	0.28
I_1	0.7	0.8	1.1
I_2	0.05	0.05	0.09
критерий R_1^2	0.94	0.93	0.97
критерий R_2^2	0.94	0.91	0.98
w_c	0.25	0.24	0.22

При превышении доли вюрцита в 50% – максимально смешанная структура с максимально протяженной границей раздела фаз вюрцит–сфалерит, обеспечивающей наилучшие условия для зернограницной диффузии – должно происходить уменьшение значения целевой функции. Действительно, для серии образцов, не подвергавшихся ЭЛО (рис. 5а), мы видим насыщение функции при приближении к 50%, а для серий, подвергшихся ЭЛО (рис. 5б, в), виден плавный рост по верхней ветке. И для серии не подвергавшейся ЭЛО (рис. 2б) после 60% наблюдается резкое снижение интенсивности люминесценции.

Также интересно отметить, что электронно-лучевая обработка, создающая дополнительные структурные дефекты в ZnS матрице люминофора, т.е. дополнительно способствующая диффузии ионов, приводит к снижению порога перколяции. Рост величины I_1 при использовании обработанной электронным лучом шихты отражает возрастание доли «зеленой» полосы люминесценции при данном фазовом составе и, соответственно, рост яркости люминесценции.

Таким образом, предложен подход, объясняющий наблюдаемые немонотонные зависимости интенсивности «зеленой» полосы в спектре радиолюминесценции от фазового состава цинкосульфидного люминофора с привлечением представлений теории перколяции. Формирование непрерывной границы между сфалеритом и вюрцитом облегчает межкристаллитную диффузию ионов активатора и соактиватора, повышая вероятность образования ассоциативных центров «зеленой» люминесценции $\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - \text{Br}_\text{S}^-$ и увеличивая интенсивность свечения. Полученные результаты предлагают новые подходы в управлении структурой и свойствами неорганических материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке государственного задания 1023033000085-7-1.4.3 Химия, физика и биология наносостояния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bower, K.E., Barbanel Y.A., Shreter Y.G., Bohnert G.W. Polymers, Phosphors, and Voltaics for Radioisotope Microbatteries. New York.: CRC Press LLC, 2002. 477 p.
2. Yen W.M., Weber J.Marvin. Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties. New York.: CRC Press LLC, 2004. 456 p.

3. Кавецкий А.Г., Нехорошков С.Н., Мелешков С.П., Устинов В.А. Эффективность преобразования энергии в бетавольтаических батареях. СПб.: Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 2001. 34 с.
4. *Lyují Ozawa*. Cathodoluminescence and Photoluminescence Theories and Practical Applications. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2007. 158 p.
5. *Chander, H., Shanker, V., Haranath, D., Dudeja S., Sharma P.* Characterization of ZnS:Cu, Br electroluminescent phosphor prepared by new route // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38, Iss. 2. P. 279–288.
6. Сычев М.М., Огурцов К.А., Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Торок Г., Соколов А.Е., Трунов В.А., Бахметьев В.В., Котомин А.А., Душенов С.А., Козлов А.С. Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS:Cu,Cl // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 5. С. 714–718.
7. *Corrado C., Cooper J.K., Hawker M., Hensel J., Livingston G., Gul Sh., Vollbrecht B., Bridges F., Zhang J.Z.* Synthesis and Characterization of Organically Soluble Cu-Doped ZnS Nanocrystals with Br Co-activator // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 14559–14570.
8. *Комаров Е.В.* Влияние состава и радиационного модифицирования на свойства цинк-сульфидных люминофоров. Канд. дис. СПб., 2007. 126 с.
9. *Hillie K.T., Swart H.C.* Low temperature effect on the electron beam induced degradation of ZnS:Cu,Al,Au phosphor powders // Applied Surface Science. 2002. V. 193. P. 77–82
10. *Igarashi T.* A thermoluminescence study on the state of Cl in ZnS:Ag by electron beam // Materials Research Bulletin. 2002. V. 37., Iss. 3., P. 533–539.
11. *Brunner S., Puff W., Balogh A. G., Mascher P.* Induced defects in ZnS by electron and proton irradiation and defect-annealing behavior // Physica B. 1999. Iss. 273–274. P. 898–901.
12. *Суржиков А.П., Притулов А.М., Гыгазов С.А., Лысенко Е.Н.* Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах // Перспективные материалы. 1999. №6. С. 90–94.
13. *Kominami H., Mjakin S.V., Sychov M.M., Korsakov V.G., Bakhmetjev V.V., Sidorova A.A., Sosnov E.A., Nakanishi Y., Hara K., Mimura H.* Effect of annealing atmosphere and electron beam pre-irradiation on the properties of SrGa₂S₄:Eu phosphor films // Optical Materials. 2013. Iss. 35. P. 1109–1111.
14. *Зеленина Е.В.* Разработка твердотельных радиoluminesцентных источников света повышенной яркости. Канд. дис. СПб., 2022. 145 с.
15. *Bakhmetyev V.V., Zelenina E.V., Shvindin M.A.* Synthesis of ZnS:Cu,Br radioluminescent phosphors using the electron-beam treatment and studying their characteristics // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2056. Art. 012047. P. 8.
16. *Снятков И.В., Чуркина А.В., Зеленина Е.В.* Корреляция структурных изменений с радиoluminesцентными характеристиками цинкосульфидных люминофоров. Международный симпозиум “Нанопизика и наноматериалы”: Сб. научн. трудов. СПб.: Санкт-Петербургский горный университет, 2023. С. 215.
17. *Иржак В.И.* О пороге перколяции в полимерных нанокомпозитах // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1228–1231.
18. *Рейдан Абди, Ерохин М.* Измерение характеристик алгоритма моделирования перколяции. Proc. 54-th national scientific symposium «Metrology and mertology assurance», 2014, Sozopol, Bulgaria.: Sofia, 2014. P. 133. (in russian)
19. *Калашникова П.А.* Моделирование транспортных свойств полимерных композитов с углеродными нанонаполнителями. Канд. дис. М. 2021. 145 с.
20. *Шевченко В.Г.* Основы физики полимерных композиционных материалов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 98 с.
21. *Чуркина А.В., Снятков И.В.* Исследование структуры цинкосульфидных люминофоров и ее влияния на радиoluminesцентные характеристики. Тр. XIII Конгресс молодых ученых ИТМО, Санкт-Петербург, 2024. (в печати; DOI: 10.13140/RG.2.2.17112.71682)
22. *Yiyu Li, Wenxia Tan, Yiquan Wu.* Phase transition between sphalerite and wurtzite in ZnS optical ceramic materials // Journal of the European Ceramic Society. 2020. Iss. 40. p. 2130–2140.

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ $KI-KBR-K_2CO_3-K_2SO_4$

© 2024 г. Финогенов А. А., Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Мощенская Е. Ю.

Самарский государственный технический университет,

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: frolov_zhenya@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.04.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Проведено исследование двух трехкомпонентных и одной четырехкомпонентной солевых систем на основе солей калия. Изучены фазовые равновесия в указанных системах. Показано влияние систем низшей мерности на итоговый вид четырехкомпонентной системы.

Ключевые слова: солевые системы, галогениды калия, твердые растворы, минимум

DOI: 10.31857/S0132665124050103, **EDN:** NSEHBQ

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы солевых систем на основе галогенидов, карбонатов и сульфатов щелочных элементов используются во многих отраслях промышленности. Данные вещества не токсичны для человека, не оказывают негативного влияния на окружающую среду, обладают достаточной термической и химической стойкостью.

Накопление солнечной энергии имеет наибольшее значение, поэтому большое внимание уделяется вопросам аккумулирования тепловой энергии для высвобождения при ее недостатке. Для этого необходимы системы хранения энергии. Они делятся на две основных группы. Это системы явного хранения и системы скрытого (термохимического) хранения тепла. Из них в последнее время наибольшее распространение получили материалы на основе неорганических солей с фазовым переходом. Существует теплоноситель на основе четырехкомпонентной системы из хлоридов щелочных металлов [1]. Разрабатываются композиты с участием хлоридных солей для хранения тепловой энергии, стабилизированные каолином [2], а также материалы на основе эвтектической трехкомпонентной системы из хлоридов и фторидов натрия и калия [3]. Существуют керамические композиты для средне и высокотемпературного хранения тепловой энергии. Например, карбонатно-хлоридные [4] и сульфатно-хлоридные [5, 6].

В настоящий день, предпринимаются попытки создания интеллектуальной энергетической сети, которая позволит автоматизировать надежное и своевременное снабжение энергией конечных пользователей, в зависимости от их потребностей. В связи с этим большой интерес представляют технологии крупномасштабного накопления энергии. Жидкометаллические батареи привлекают все больше внимания, так как лишены проблем, присущих обычным твердотельным

электродам и имеют теоретический срок службы более 15 лет. Важным фактором в разработке данных батарей, является выбор солевого электролита, так как это оказывает непосредственное влияние на характеристики устройства. В качестве электролитов применяются солевые системы на основе хлоридов, фторидов, бромидов, а также йодидов щелочных металлов [7–10].

Жидкосолевые реакторы представляют из себя особый класс энергетических ядерных реакторов, в которых теплоноситель или само топливо представлено расплавом солей. Существует два основных типа. В первом, ядерное топливо растворяется в расплавленной соли, во втором, расплавленная соль служит теплоносителем низкого давления для активной зоны. Отличием этих реакторов является то, что они работают при более высоких температурах и давлении близком к атмосферному. Это увеличивает безопасность и позволяет производить замену топлива без остановки работы реактора. Выбору топливных солей посвящено множество статей в научной литературе [11, 12].

В энергетической атомной промышленности, существует проблема переработки ядерного топлива. Основная цель, заключается в то, чтобы сохранить трансураниевые соединения и отделить продукты деления. Конечным результатом является создание замкнутого топливного цикла. Для решения этой проблемы применяются технологии пирохимической переработки. Она заключается в растворении отработанного топлива в расплавленных солевых системах и последующем электролитическом восстановлении трансураниевых элементов из электролита [13–15].

Несмотря на большое количество проведенных исследований в области изучения систем [16–19], включающих галогениды, сульфаты и карбонаты щелочных элементов, система $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$ не изучена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение многокомпонентных солевых систем напрямую связано с описанием фазовых диаграмм состав-температура. Они позволяют нам делать выводы о области применения конкретных солевых композиций. Метод, используемый в работе дифференциальный термический анализ (ДТА), основан на определении температур фазовых переходов, с помощью регистрации разницы температур между исследуемым веществом и эталоном. Данный метод, применяется для исследования широкого спектра систем, солевых, металлических, оксидных, органических, водных и т.д., а также позволяет получать данные необходимые для построения фазовых диаграмм [20, 21].

Было исследовано минимально необходимое количество составов в трехкомпонентных ($KI-KBr-K_2CO_3$, $KI-KBr-K_2SO_4$) и четырехкомпонентной системах $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$. Регистрации термоэффектов осуществлялись при охлаждении образцов. Компоненты смеси были гомогенизированы при плавлении. Для эксперимента использовали платиновые микротигли. Измерение температуры производили при помощи платино-платинородиевых проволоочных термопар. Регистрирующий прибор, аналого-цифровой преобразователь ЛА-И24USB, подключенный к компьютеру. Холодный спай термопар находился в сосуде Дьюара при температуре 0 °С. В качестве индифферентного вещества применялся оксид алюминия. Калибровка термопар производилась по температурам плавления неорганических солей, относящихся к реперным веществам. Масса навесок составляла 0.3 г. Реактивы, применяемые для исследования, имели квалификацию чистоты «х.ч.».

Таблица 1. Данные по индивидуальным солям и двойным системам [18, 19]

Вещество	Тип фазового перехода, тип точки	Характеристики фазового перехода		
		Температура фазового перехода, °С	Содержание, % _{мол.}	
			первой соли	второй соли
KI	Плавление	681.0	100.0	—
KBr	Плавление	734.0	100.0	—
K ₂ CO ₃	Плавление	900.0	100.0	—
	α/β-переход	420.0		
K ₂ SO ₄	Плавление	1059.0	100.0	—
	α/β-переход	584.0		
KI-KBr	Минимум (m)	659.0	50.0	50.0
KI-K ₂ CO ₃	Эвтектика (e ₁)	612.0	77.0	23.0
KBr-K ₂ CO ₃	Эвтектика (e ₂)	630.0	62.0	38.0
KI-K ₂ SO ₄	Эвтектика (e ₃)	648.0	86.0	14.0
KBr-K ₂ SO ₄	Эвтектика (e ₄)	682.0	82.0	18.0
K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	НПТР без экстремумов	—	—	—

Таблица 2. Данные по тройным системам [18, 19]

Вещество	Тип невариан- тной точки	Характеристики фазового перехода			
		Темпера- тура, °С	Содержание, % _{мол.}		
			первой соли	второй соли	третьей соли
KI-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	НПТР без экстремумов				
KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	НПТР без экстремумов				

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Последовательность эксперимента состояла в нахождении невариантных составов в трехкомпонентных системах, данные по которым в литературе не найдены и построении их фазовых комплексов. И далее используя полученную информацию по трехкомпонентным системам, охарактеризовать и экспериментально определить общий вид в четырехкомпонентной системе KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄. Исходя из вышеизложенного, первым делом необходимо было построить остовы изучаемых трехкомпонентных систем. Для этого необходимы литературные данные по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и двухкомпонентным системам, исследованным ранее (табл. 1). Также был проведен обзор литературы на предмет исследования трехкомпонентных систем, входящих в общий объект, который показал, что две системы из четырех уже были ранее изучены (табл. 2), а по двум трехкомпонентным системам KI-KBr-K₂CO₃ и KI-KBr-K₂SO₄ информация в литературе отсутствует.

Следующим шагом был расчет составов точек неизвестных систем по методу Мартыновой — Сусарева [22]. Основан на термодинамических соотношениях, справедливых для тройных гетероазеотропных систем. Состав и температура тройной точки

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные данные температур и составов точек минимума для тройных систем

№	Содержание компонентов в эвтектике и температура, мол.% и °С								Погрешность	
	Вычислено				Эксперимент				Максимальная по составу	Относительная по температуре, %
	KI	KBr	K ₂ CO ₃	t, °С	KI	KBr	K ₂ CO ₃	t, °С		
1	43.8	43.8	12.4	589.9	40.0	40.0	20.0	582.0	7.6	–1.36
	41.1	41.1	17.7	585.8					2.3	–0.65
2	46.2	46.2	7.5	634.7	43.4	41.6	15.0	620.0	7.5	–2.29
	43.6	43.6	12.7	645.0					2.3	–4.03

системы рассчитываются с использованием данных о бинарных системах, образующих данную систему. На основе метода был разработан алгоритм расчета состава и температуры эвтектического сплава тройных систем [23], который реализован программно в среде визуального программирования Delphi (рис. 1, 3).

Относительная погрешность взята без модуля для того, чтобы видеть, в какую сторону отклонение: если погрешность со знаком «—», это значит, что рассчитанное значение превышает экспериментального и наоборот. В системах KI-KBr-K₂CO₃ и KI-KBr-K₂SO₄ относительная погрешность по температуре не превышает 5% и максимальная по составу 10% (табл. 3).

Из полученных остовов трехкомпонентных систем (рис. 3), визуально видно, что максимальным полем кристаллизации обладают тугоплавкие соли карбонат калия (900 °С) и сульфат калия (1059 °С) для систем KI-KBr-K₂CO₃ и KI-KBr-K₂SO₄ соответственно. Помимо этого, со стороны системы KI-KBr в трехкомпонентных системах, ожидается наличие фазы твердых растворов на основе этих двух солей. Из этого следует, что оптимальными политермическими разрезами для первоначального поиска направления на возможные невариантные составы, должен находиться в полях тугоплавких солей. Следуя указанной логике, нами были выбраны политермические разрезы: для системы KI-KBr-K₂CO₃, это разрез АВ [А (50% KI, 50% K₂CO₃) – В (50% KBr, 50% K₂CO₃)]; для системы KI-KBr-K₂SO₄, это разрез FZ [F (70% KI, 30% K₂SO₄) – Z (70% KBr, 30% K₂SO₄)]. Последовательным изучением реальных составов, лежащих на этих разрезах, были найдены направления на тройные минимумы (рис. 4). Вывод о том, что мы имеем дело именно с точками минимумов, говорит экспериментальный факт, отсутствия постоянной температуры конечной кристаллизации в составах, а также по результатам анализа термограмм, моновариантная линия, соединяющая боковые стороны разрезов, имеет один термоэффект. Но на рисунках приведено по две точки, которые наносятся на термограмму путем определения начала тепловыделения в процессе охлаждения и его окончания, что соответствует началу и вершине экзо-пика. Также данный подход оправдывается отсутствием у таких экзо-пиков температурной площадки. Дальнейшее действие, заключалось в нахождении составов минимумов, для чего на плоскости остовов составов систем строились невариантные разрезы, путем соединения полученных проекций минимумов из политермических разрезов АВ и FZ с вершинами кристаллизаций

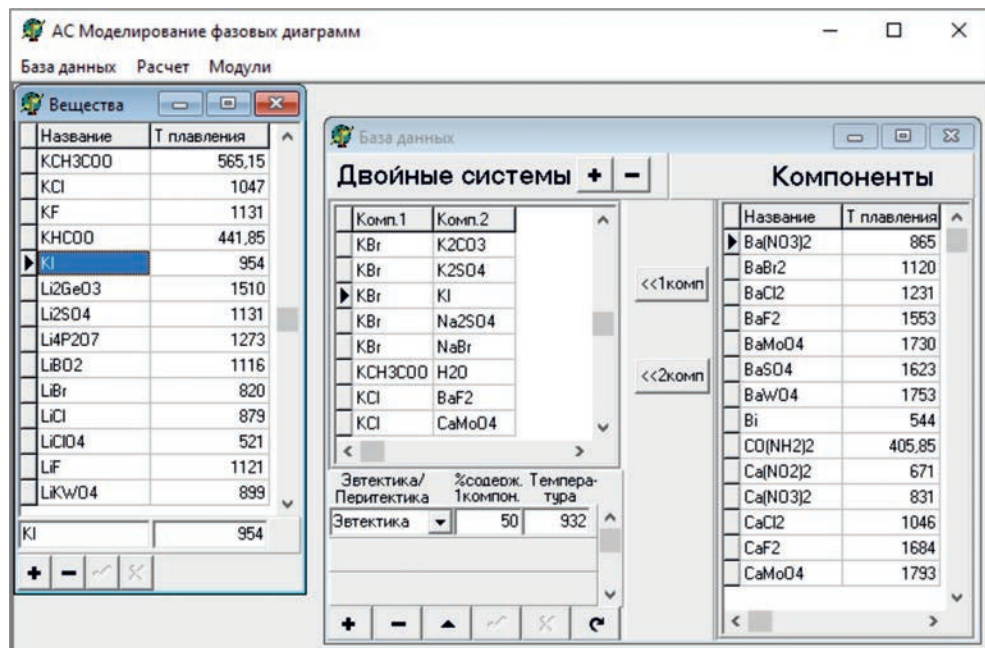


Рис. 1. Ввод данных по компонентам и по двойным системам для расчета состава и температуры минимумов (состав в мол. %, температура в °K).

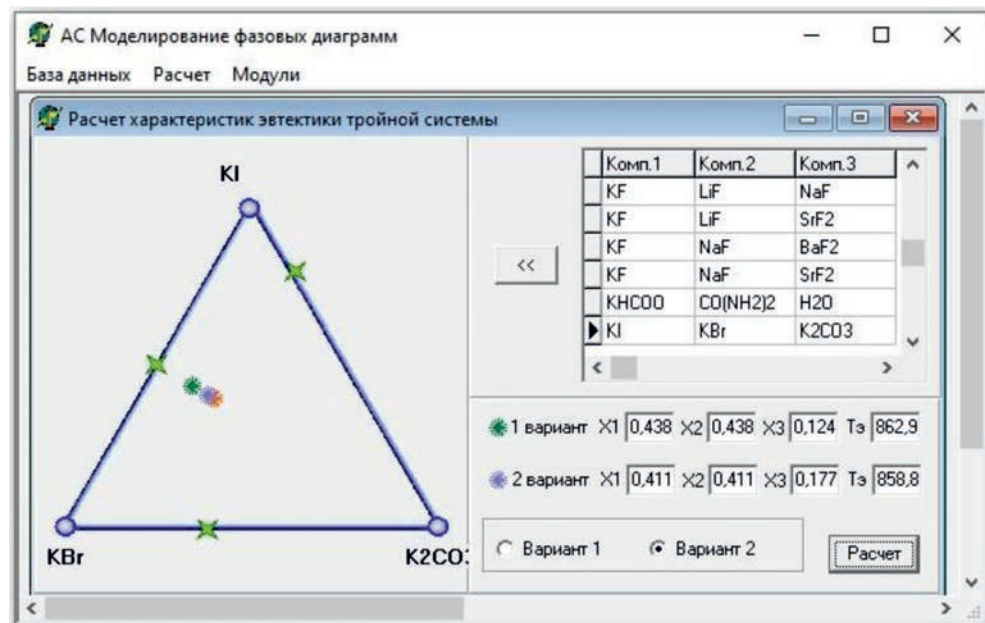


Рис. 2. Вычисление состава и температуры тройной эвтектики.

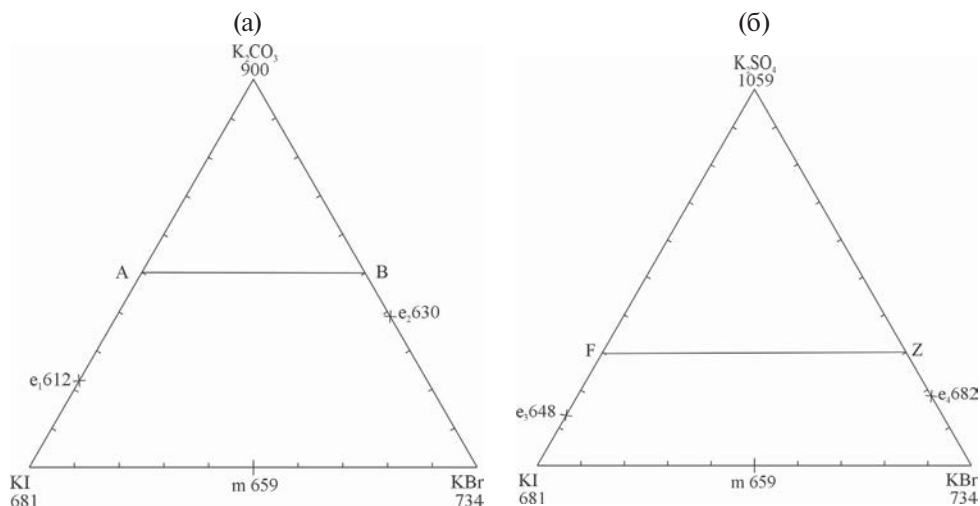


Рис. 3. Остовы систем KI-KBr- K_2CO_3 (а) и KI-KBr- K_2SO_4 (б).

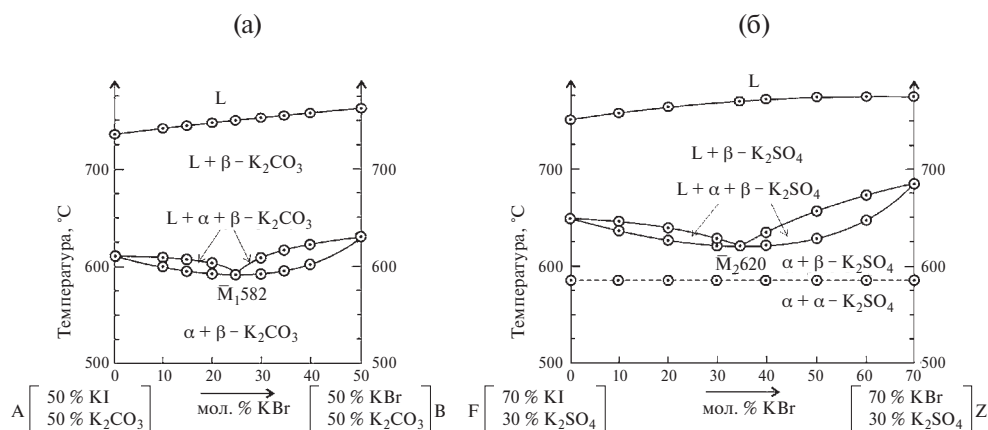


Рис. 4. Политермические разрезы АВ (системы KI-KBr- K_2CO_3) (а) и FZ (системы KI-KBr- K_2SO_4) (б).

солей в поле, которых находились исследованные политермические разрезы. Получается, что неинвариантные разрезы характеризуются, как разрезы, в которых содержание одного из компонентов уменьшается от 100% до 0%, причем на всем протяжении отрезка сохраняется найденное в политермических разрезах, соотношение пары солей KI/KBr. При постепенном уменьшении карбоната калия для системы KI-KBr- K_2CO_3 с 50% и сульфата калия для системы KI-KBr- K_2SO_4 с 30% в построенных неинвариантных разрезах (рис. 5), был найден реальные составы и температуры плавления тройных минимумов M_1 и M_2 .

На рис. 6 представлен полный фазовый комплекс исследованных трехкомпонентных систем с нанесением всех выбранных и исследованных разрезов для наглядности хода экспериментальной работы. Для уточнения фазового состава, был проведен рентгенофазовый анализ смесей отвечающих точкам тройных

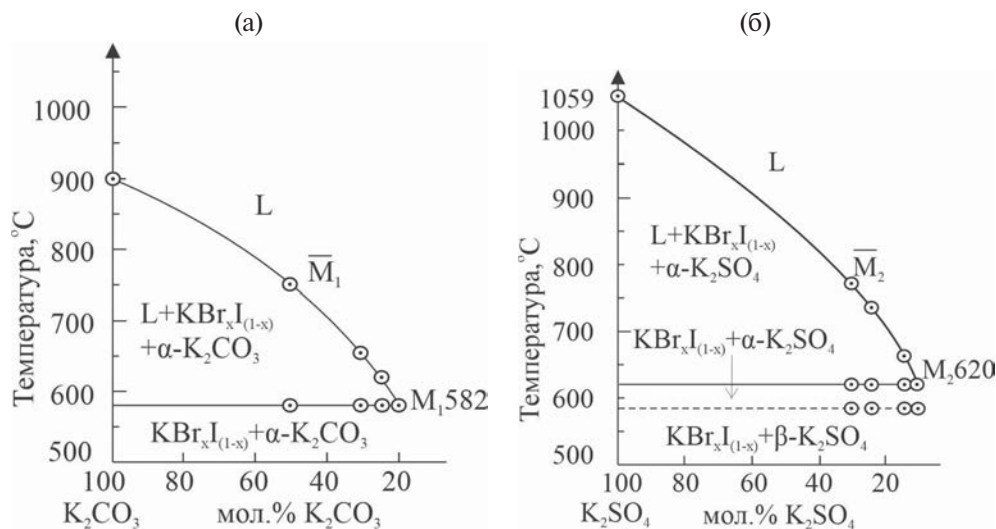


Рис. 5. Нонвариантные разрезы для трехкомпонентных систем KI-KBr-K₂CO₃ (а) и KI-KBr-K₂SO₄ (б).

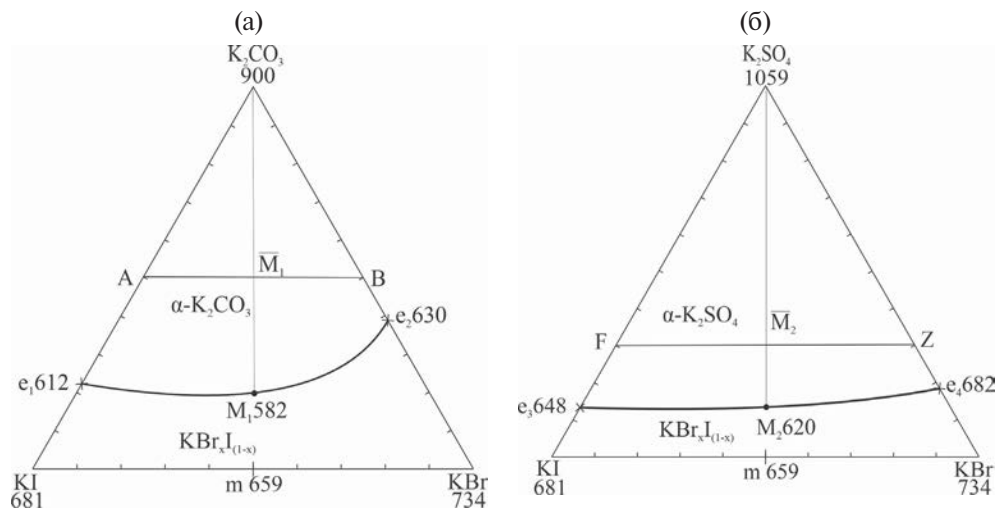


Рис. 6. Фазовый комплекс трехкомпонентных систем KI-KBr-K₂CO₃ (а) и KI-KBr-K₂SO₄ (б).

минимумов M₁ и M₂ (рис 7). Полученные дифрактограммы подтверждают фазовый состав систем.

Последним этапом экспериментальной работы, являлось исследование четырехкомпонентной системы KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄ и построение объемов кристаллизации, выраженной через тетраэдр составов. Первым шагом является нанесение всех имеющихся данных на развертку четырехкомпонентной системы, а также для большей наглядности было выполнено построение предварительного эскиза объема кристаллизации в системе (рис. 8). Анализируя, полученный объем, пришли к предварительному выводу, что в выбранной системе

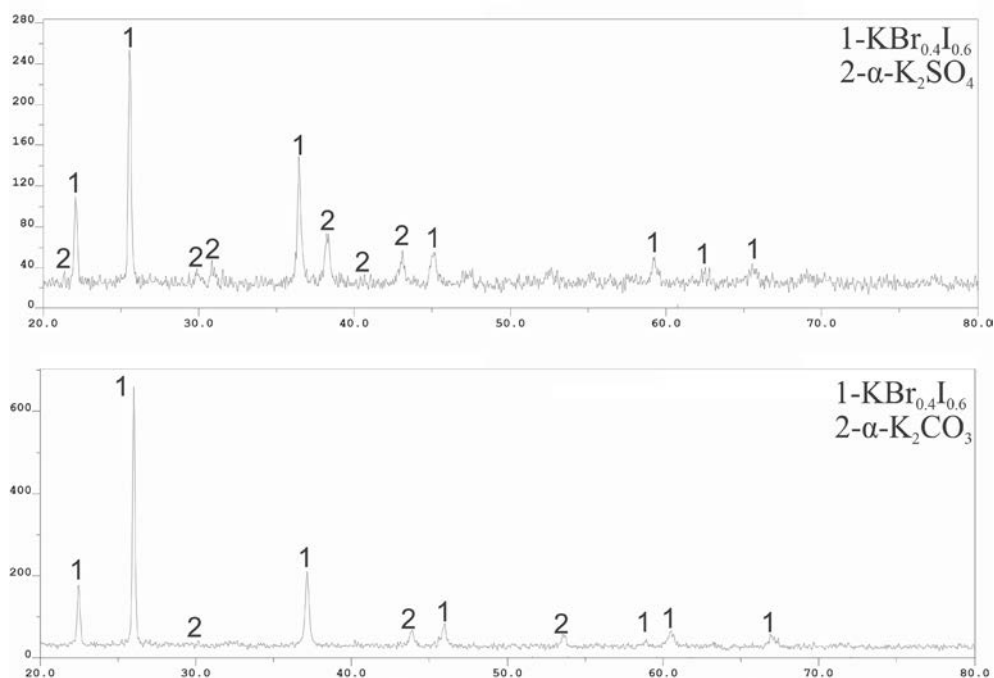


Рис. 7. Дифрактограммы смесей отвечающих составам M_1 и M_2 .

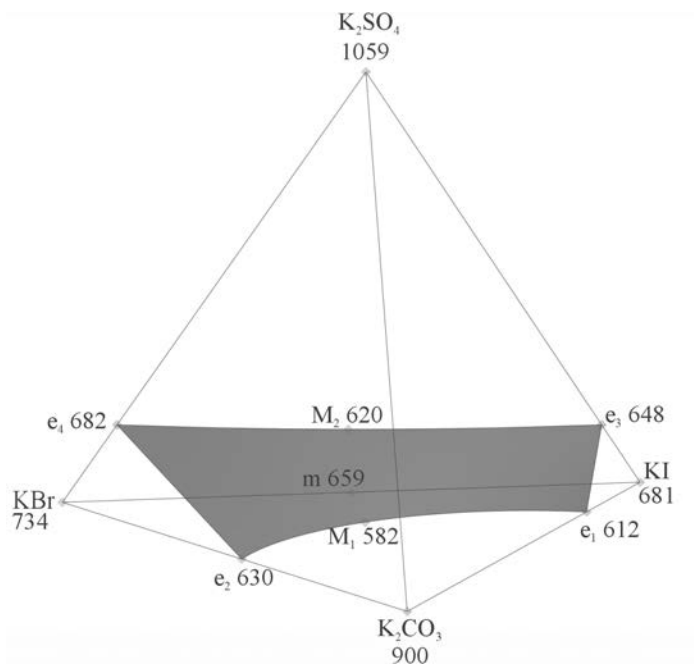


Рис. 8. Эскиз объема кристаллизации в четырехкомпонентной системе KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄.

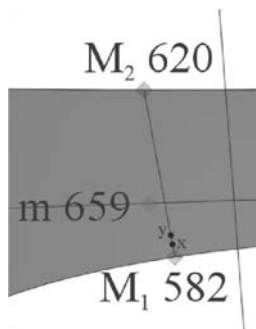


Рис. 9. Точки x и y на линии, соединяющей M_1 и M_2 в четырехкомпонентной системе $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$.

нахождение четвертого минимума маловероятно. Это связано с тем, что по линиям, соединяющим точки низшей мерности, можно наблюдать снижение температуры по принципу, характерному для непрерывного ряда твердых растворов без экстремумов. А именно по линиям: e_4-e_2 (от 682 °C до 630 °C), e_3-e_1 (от 648 °C до 612 °C) и предварительно (т.к. экспериментальных данных в объеме, нет) M_2-M_1 (от 620 °C до 582 °C). Для закрепления выдвинутого предположения, было решено исследовать два состава в объеме четырехкомпонентной системы $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$. Первый состав точка x KI -38.2 мол. %;

KBr -38.1 мол. %; K_2CO_3 -21.7 мол. %; K_2SO_4 -2.0 мол. %, лежащий на линии соединяющий M_1-M_2 (от меньшей температуры к большей) с общим содержанием сульфата калия 2%. Второй состав точка y KI -36.4 мол. %; KBr -36.4 мол. %; K_2CO_3 -24.2 мол. %; K_2SO_4 -3.0 мол. %, лежащий на линии $M_1-K_2SO_4$ с содержанием сульфата калия 3% (рис. 9). Разность содержания сульфата калия, связана с разностью наклона линий M_1-M_2 и $M_1-K_2SO_4$. Выбор именно этих значений процентов сульфата калия, обосновывается с точки зрения получения составов отличных от самой низкотемпературной точки на элементах ограничения. Получились

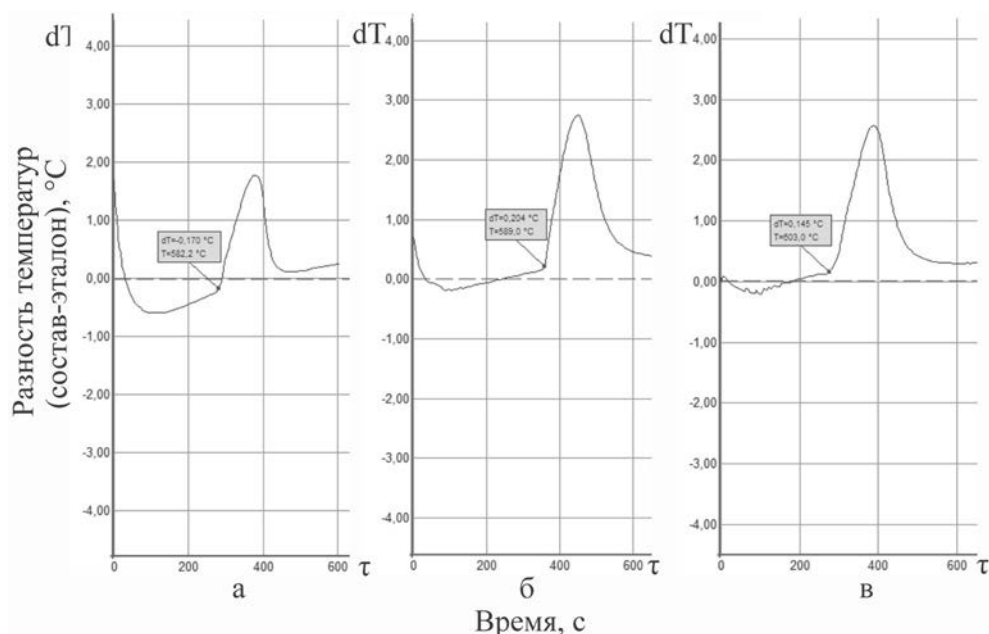
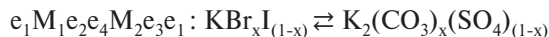


Рис. 10. Термограммы: а) точка M_1 (KI -40.0%; KBr -40.0%; K_2CO_3 -20.0%); б) точка x на линии M_1-M_2 (KI -38.2%; KBr -38.1%; K_2CO_3 -21.7%; K_2SO_4 -2.0%); в) точка y на линии $M_1-K_2SO_4$ (KI -36.4%; KBr -36.4%; K_2CO_3 -24.2%; K_2SO_4 -3.0%).

следующие термограммы (рис. 10), из которых видно, что при переходе от точки M_1 (лежащей в плоскости системы $KI-KBr-K_2CO_3$) в объем четырехкомпонентной системы, температура возрастает в независимости от выбранного направления к M_2 или K_2SO_4 . Этого экспериментального подтверждения, достаточно, чтобы утверждать, что в четырехкомпонентной системе $KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$, нет более низкоплавкого состава, чем точка M_1 . Следовательно, объем системы имеем две кристаллизующиеся фазы без точек перегибов (экстремумов), и обе относятся к типу твердых растворов а именно $KBr_xI_{(1-x)}$ и $K_2(CO_3)_x(SO_4)_{(1-x)}$. Плоскость их, разделяющую можно описать следующим образом:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суть работы заключалась в определение общего фазового состава в не исследованных трех- и четырехкомпонентной системах, а также определение температуры и составов для всех невариантных составов, которые есть в объекте исследования и данные, по которым в литературе ранее не публиковались. Мы получили следующие значения по системам:

$KI-KBr-K_2CO_3$ поверхность ликвидуса представлена фазами $KBr_xI_{(1-x)}$, $\beta-K_2CO_3$. Точка минимума M_1 , имеющая координаты $KI-40.0\%$; $KBr-40.0\%$; $K_2CO_3-20.0\%$ и температуру плавления $582^\circ C$

$KI-KBr-K_2SO_4$ поверхность ликвидуса представлена фазами $KBr_xI_{(1-x)}$, $\beta-K_2SO_4$. Точка минимума M_2 , имеющая координаты $KI-43.4\%$; $KBr-41.6\%$; $K_2SO_4-15.0\%$ и температуру плавления $620^\circ C$.

$KI-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$ объем кристаллизации представлен фазами $KBr_xI_{(1-x)}$, $K_2(CO_3)_x(SO_4)_{(1-x)}$. Экспериментально подтверждено, что точки экстремума в системе не существует.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu S., Peng H., Ao J., Xie L. Design and development of novel $LiCl-NaCl-KCl-ZnCl_2$ eutectic chlorides for thermal storage fluids in concentrating solar power (CSP) applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, vol. 240, pp. 111678.
2. Zhang T., Wang T., Wang K., Xu C., Ye F. Development and characterization of $NaCl-KCl/Kaolin$ composites for thermal energy storage. *Solar Energy*, 2021. V. 227. P. 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.09.020>
3. Liu M., Li X., Wang Y., Xu T., Yan L., Tang Z. Elaborating the high thermal storage and conductivity of molten $NaCl-KCl-NaF$ eutectic from microstructures by FPMD simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, vol. 346, pp. 117054.
4. Ge Z., Ye F., Cao H., Leng G., Qin Y., Ding Y. Ge Z. Carbonate-salt-based composite materials for medium-and high-temperature thermal energy storage. *Particuology*, 2014, vol. 15, pp. 77–81.

5. Jiang Y., Sun Y., Jacob R., Bruno F., Li S. Novel Na_2SO_4 - NaCl -ceramic composites as high temperature phase change materials for solar thermal power plants (Part I), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, vol. 178, pp. 74–83.
6. Jiang Y., Sun Y., Li S. Performance of novel Na_2SO_4 - NaCl -ceramic composites as high temperature phase change materials for solar power plants (Part II), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, vol. 194, pp. 285–294.
7. Xu L., Wang B., Han F., Liu S., Sheng P., Li H., He C. Electronic, thermodynamic and ion transport properties of the LiCl , LiBr and LiF electrolytes of liquid metal batteries. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 744, pp. 137210. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.028>
8. Gong Q., Ding W., Bonk A., Li H., Wang K., Jianu A., Bauer T. Molten iodide salt electrolyte for low-temperature low-cost sodium-based liquid metal battery. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 475, pp. 228674.
9. Zhang S., Liu Y., Fan Q., Zhang C., Zhou T., Kalantar-Zadeh K., Guo Z. Liquid metal batteries for future energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2021, vol. 14, №. 8, pp. 4177–4202.
10. Liu D., Bai Z., Li M., Yu A., Luo D., Liu W., Chen Z. Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2020, vol. 49, №. 15, pp. 5407–5445.
11. Serp J., Allibert M., Beneš O., Delpech S., Feynberg O., Ghetta V., Zhimin D. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives. *Progress in Nuclear Energy*, 2014, vol. 77, pp. 308–31.
12. Uhlíř J. Chemistry and technology of Molten Salt Reactors—history and perspectives. *Journal of nuclear materials*, 2007, vol. 360, №. 1, pp. 6–11.
13. Fredrickson G. L., Yoo T. S. Analysis and modeling of the equilibrium behaviors of U and Pu in molten LiCl-KCl/Cd system at 500 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 508, pp. 51–62.
14. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. Properties of the $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ system as operating medium for pyro-chemical reprocessing of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 500, pp. 235–241.
15. Tang H., Du Y., Li Y., Wang M., Wang H., Yang Z., Gao R. Electrochemistry of UBr_3 and preparation of dendrite-free uranium in LiBr-KBr-CsBr eutectic melts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 508, pp. 403–410.
16. Финогенов А. А., Гаркушин И. К., Фролов Е. И. Фазовые равновесия в системах $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$. *Физика и химия стекла*, 2022. Т. 48. № 6. С. 783–790.
17. Фролов, Е. И., Финогенов А. А., Гаркушин И. К., Сырова В. И. Фазовые равновесия в системе $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и анализ систем $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$) *Журнал неорганической химии*, 2020. Т. 65. № 3, С. 384–390.
18. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. К., Беруль С. И., Верещатина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Москва. Изд-во АН СССР, 1961, Т. 1, 845 с.
19. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. Москва. Химия, 1984, 112 с.
20. Danilov V. P., Frolova E. A., Kondakov D. F., Sveshnikova L. B. Application of physicochemical analysis to developing and studying deicing agents. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, № 9, pp. 1165.
21. Melling R., Wilburn F. W., McIntosh R. M. Study of thermal effects observed by differential thermal analysis. Theory and its application to influence of sample parameters on a typical DTA curve. *Analytical chemistry*, 1969, vol. 41, №. 10, pp. 1275–1286.
22. Мартынова Н. С., Сусарев М. П. Расчет температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах. *Журнал прикладной химии*, 1971. Т. 44. С. 2643–2646.
23. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Мощенская Е. Ю., Баталов Н. Н., Захаров В. В. Расчет составов низкоплавких электролитов в тройных солевых системах. *Электрохимическая энергетика*, 2010. Т. 10. №. 3. С. 147–152.